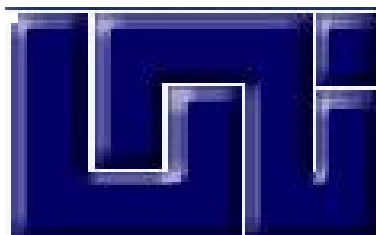


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



**MICROESTRUCTURA Y PRODUCTOS DE REACCIÓN DE
CEMENTO ACTIVADO ALCALINAMENTE BASE CENIZA DE
BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR-ALUMINATO DE CALCIO**

TRABAJO DE DIPLOMA PRESENTADO POR:

Br. Zugania Zelmira Zúniga García

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

TUTOR:

M. en C. Léster Javier Espinoza Pérez

ASESOR:

Dr. José Iván Escalante García

Managua, Nicaragua, Diciembre 2014

DEDICATORIA

A Dios, dador de vida y creador de todas las cosas.

Cada tarea desafiante necesita de esfuerzo propio, así como de la orientación de mentores, especialmente de aquellos que están más cerca de nuestros corazones.

*Mi humilde esfuerzo se lo dedico, sincera y profundamente a mis amados padres,
Manuel Zúniga López y Aura Lila García López*

Por haberme sabido educar, querer y amar. Por ser los pilares fundamentales de mi formación humana y académica. Cuyas palabras de aliento y confianza depositada influyen en el alcance de mis ideales, por lo que hoy soy capaz de conseguir tal éxito y honor.

A mis hermanos Fátima, Aura Lila, y Manuel Antonio, quienes han estado siempre a mi lado brindándome su apoyo fraternal. Todos son, fueron y serán parte de esta etapa que culmina y que quedará guardada en los recuerdos de mi vida.

Zugania Z. Zúniga García



AGRADECIMIENTO

Se agradece profundamente a todas aquellas personas que apoyaron y contribuyeron directa e indirectamente en la realización de esta investigación.

A mi tutor de tesis, M. en C. Lester Javier Espinoza Pérez, por la confianza depositada en mi persona, por compartir su tiempo y conocimiento durante la realización de este trabajo.

A mi asesor académico, Dr. José Iván Escalante García, Investigador del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Cerámica de CINVESTAV, por su valiosa colaboración y fundamental asesoramiento científico - técnico, para el logro de los objetivos propuestos en la investigación.

Al Centro de Investigación de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional **CINVESTAV – Unidad Saltillo**, Coahuila-México, con el Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Cerámica, por haberme concedido la realización de la Estancia de Investigación en las instalaciones de la Institución.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT - México**) por los recursos económicos otorgados mediante el proyecto CB2012-182424-Y.

A todos los compañeros y estudiantes activos del Laboratorio de Cementos del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Cerámica, Ulises, Dulce, Tanairy, Eleazar, Ricardo, y Lenia, de quienes guardo grato recuerdo, en especial a Ulises y Dulce, por el apoyo brindado durante los ensayos llevados a cabo en el transcurso de la investigación y por su valiosa aportación en la interpretación de las diferentes técnicas de caracterización.

Al Ingenio Monte Rosa del Grupo Pantaleón, organización agroindustrial dedicada al procesamiento de caña de azúcar en Nicaragua, por haber proporcionado las cenizas de bagazo de caña de azúcar, la materia prima fundamental de la investigación.

Mis más sinceros agradecimientos a todos ellos.



OPINIÓN DEL CATEDRÁTICO GUÍA

El cemento Portland es el segundo producto de mayor consumo después del agua. Sin embargo, su producción implica la emisión al ambiente de una tonelada de dióxido de carbono por cada tonelada de cemento producido. La búsqueda de reemplazos totales del cemento es evidentemente necesaria. Las cenizas de todo tipo y en especial las cenizas de bagazo de caña de azúcar prometen ser excelentes reemplazos del cemento, debido a sus altos contenidos de sílice amorfa. Tan solo durante el periodo de Noviembre 2013 a Mayo 2014, el Ingenio Monte Rosa produjo cerca de 84 mil toneladas métricas de ceniza de bagazo de caña de azúcar, equivalente a unos dos millones de bolsas de cemento de 42.5 kg cada una.

Si tan solo toda la ceniza de una zafra de un ingenio se utilizara como reemplazo total del cemento, Nicaragua dejaría de emitir cerca de 84 mil toneladas de dióxido de carbono a la atmósfera, con grandes beneficios al ambiente.

La tesis presentada por la **Br. Zugania Zelmira Zúniga García** plantea una alternativa de solución a los problemas ambientales ocasionados por la producción de cemento y a su vez, propone un nuevo uso para el desecho industrial generado por los ingenios azucareros. Dicha tesis fue desarrollada por completo en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados de México, y en su desarrollo la Br. Zúniga García tuvo que adquirir nuevos conocimientos acerca de técnicas avanzadas de caracterización de materiales y aplicar algunos conocimientos básicos adquiridos en la carrera de ingeniería química.

Por todo lo anterior, pido a ustedes miembros del jurado evaluador que se otorgue a la Br. Zúniga García el título de Ingeniero Químico.

Atentamente:

M. en C. Léster Javier Espinoza Pérez

Profesor Auxiliar de la FIQ

Universidad Nacional de Ingeniería

RESUMEN

En el presente estudio se evaluaron las propiedades mecánicas y los mecanismos y productos de reacción de un cemento geopolimérico a base del desecho industrial: ceniza de bagazo de caña de azúcar (CBCA), como materia prima fuente de aluminosilicato, y cemento de aluminato de calcio (CAC) como fuente de aluminio y calcio. Las pastas fueron activadas alcalinamente por una solución activadora constituida por una mezcla de Hidróxido de Sodio (NaOH) y Silicato de Sodio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$). Los morteros fueron activados de la misma manera, utilizando arena de sílice como agregado fino. Las cenizas fueron sometidas a tratamiento mecánico de reducción de tamaño con el fin de reducir el tamaño de las partículas de la misma.

Se determinó la composición química de las CBCA por medio de la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) predominando SiO_2 con 58.49% en peso. De igual manera, posterior a la molienda, se determinó un tamaño promedio de partícula de las CBCA de $12.71\mu\text{m}$. Para cumplir con los objetivos de la investigación, se llevaron a cabo las siguientes técnicas de caracterización: Resistencia Mecánica a la Compresión (RMC), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS). La investigación se llevó a cabo en dos etapas:

En la Etapa I se llevó a cabo un diseño experimental L_{16} , obtenido bajo la metodología del Diseño de Experimentos de Taguchi. En las 16 formulaciones de pastas y morteros se variaron los porcentajes en peso de los polvos de CBCA y CAC que conformaron el ligante, se varió el porcentaje en peso de la CBCA en 95%, 90%, 85% y 80%, siendo el peso del CAC el porcentaje restante en la mezcla. La solución activadora fue empleada para adicionar 8, 10, 12 y 14% de Na_2O con respecto al peso del ligante. Se emplearon las relaciones agua/ligante 0.5 y arena/ligante 3:1. Las pastas y morteros fueron curadas a 40°C ó 60°C por 1, 3, 7, 14 y 28 días, más un tratamiento adicional de 100°C por 24 horas. Los resultados de RMC obtenidos indicaron que las condiciones de ensayo empleadas no fueron suficientes para activar la fase amorfa de las CBCA, pues el desarrollo de resistencia fue despreciable entre 1 y 28 días de curado, obteniendo un valor máximo de RMC de 1 MPa.

En la Etapa II se seleccionaron 4 formulaciones del diseño experimental de la Etapa I para investigar su evolución en las propiedades mecánicas y los productos de reacción obtenidos. Las pastas y morteros fueron elaborados en forma de pastillas circulares, bajo el mismo procedimiento de la Etapa I. Sin embargo, se emplearon condiciones especiales de ensayo: presión de moldeo de 330 kg/cm^3 , temperaturas de curado de 100°C ó 200°C por 2 horas y relaciones agua/ligante 0.4 y arena/ligante 4:1. Los resultados de RMC obtenidos indicaron que la mejor formulación geopolimérica fue PA-12, constituida por 85%CBCA, 15% CAC, 14% Na_2O y $M_{SS}=0.5$, bajo una condición de curado adecuada de 100°C , obteniendo una RMC de 20 MPa.



ÍNDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTO	ii
OPINIÓN DEL CATEDRÁTICO GUÍA.....	iii
RESUMEN.....	iv
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. ANTECEDENTES.....	2
III. JUSTIFICACIÓN	3
IV. OBJETIVOS.....	4
4.1 Objetivo General.....	4
4.2 Objetivos Específicos	4
V. MARCO TEÓRICO	5
5.1 Producción de Cementos.....	5
5.2 Contaminación Ambiental de la Producción de Cementos.....	6
5.3 Residuos Sólidos Industriales como Materiales Alternativos.....	6
5.4 Geopolímeros	8
5.4.1 Reacción de Geopolimerización	9
5.4.2 Clasificación de los Geopolímeros/Cementos Activados Alcalinamente	10
5.5 Cenizas de Bagazo de Caña de Azúcar (CBCA)	10
5.5.1 Composición Química y Mineralógica de las CBCA.....	11
5.5.2 CBCA como Material Geopolimérico	12
5.6 Fuentes de Aluminio y Calcio: Cementos de Aluminato de Calcio	13
5.6.1 Composición Química de Cemento de Aluminato de Calcio	13
5.6.2 Hidratación de los Cementos de Aluminato de Calcio	14
5.6.3 Microestructura de los Aluminatos de Calcio Hidratados	16
5.7 Activación Alcalina.....	16
5.7.1 Factores que afectan la Activación Alcalina.....	17
5.7.2 Activación Alcalina en Cementos de Aluminato de Calcio (CAC).....	18
5.7.3 Activación Alcalina de las CBCA	20
VI. METODOLOGÍA	22
6.1 MATERIALES.....	22
6.1.1 Cenizas de Bagazo de Caña de Azúcar (CBCA)	22
6.1.2 Cemento de Aluminato de Calcio (CAC) como Fuente de Alúmina y Calcio.....	25
6.1.3 Activadores Alcalinos	27
6.1.4 Agua de Mezclado.....	28
6.1.5 Agregado Fino: Arena de Sílice	28
6.2 MÉTODO.....	29
6.2.1 Variables de Estudio.....	29
6.2.2 Arreglo Experimental	29



6.2.3	Desarrollo Experimental	31
6.2.4	Técnicas de Caracterización (CINVESTAV – Unidad Saltillo).....	36
VII.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	41
7.1	Primera Etapa.....	41
7.1.1	Resistencia Mecánica a la Compresión (RMC) de morteros cúbicos.	41
7.2	Segunda Etapa.....	44
7.2.1	Densidad de pastas y morteros CBCA-CAC en forma de pastilla	44
7.2.2	Resistencia Mecánica a la Compresión (RMC) de pastas y morteros CBCA-CAC en forma de pastilla.....	45
7.2.3	Difracción de Rayos X (DRX)	49
7.2.4	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	54
7.2.5	Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS)	62
VIII.	CONCLUSIONES	66
IX.	RECOMENDACIONES	67
X.	NOMENCLATURA.....	68
XI.	BIBLIOGRAFÍA	69
XII.	ANEXO A.....	72
	TABLAS.....	72
XIII.	ANEXO B	77
	EQUIPOS	77

Listado de Figuras y Tablas

Figura 5.1.	Emisiones de CO ₂ por Etapas del Proceso de Producción de Cemento.	6
Figura 5.2.	Red de Tetraedros de SiO ₄ y Al ₃ O ₄ que conforman un Geopolímero.	8
Figura 5.3.	Clasificación de los Cementos Alcalinos.	10
Figura 5.4.	Reacción de Hidratación de los Cementos de Aluminato de Calcio.	15
Figura 6.1.1.	Difractograma de DRX de: a) CBCA Sin Moler y b) CBCA Molida.	23
Figura 6.1.2.	Micrografía de la CBCA Molida Sin Reaccionar.	24
Figura 6.1.3.	Distribución de Tamaño de Partículas de la CBCA Sin moler y la CBCA Molida.	25
Figura 6.1.4.	Difractograma de DRX de la CAC.	26
Figura 6.1.5.	Distribución de Tamaño de Partícula del CAC.	27
Figura 6.2.1.	Aplicación Correcta de la Carga para Ensayos de RMC.	37
Figura 6.2.2.	Esquema de un Difractómetro de Polvo de Rayos X.....	38
Figura 7.1.1.	Formulación Mo-Pa8 (10%CAC/90%CBCA, 14%Na ₂ O, M _{SS} =1) al día 1 de curado.	43
Figura 7.1.2.	Morteros con los Mejores Desarrollos de RMC curados a 28 días.	44

Figura 7.2.1. Morteros en forma de pastilla. Formulación: a) Mo-PA2 b) Mo-PA12 a 100°C por dos horas.....	46
Figura 7.2.2. Pastas en forma de pastilla. Formulación: a) PA-2 b) PA-12 c) PA-6 d) PA-8 curados a 100°C por dos horas.	47
Figura 7.2.3. Pastas en forma de pastilla. Formulación: a) PA-6 b) PA-8 curados a 200°C por dos horas.....	47
Figura 7.2.4. Patrones de DRX correspondientes a la pasta PA-2 (5%CAC/95%CBCA, 10%Na ₂ O y Mss=0.5) curada a 100°C y 200°C.	50
Figura 7.2.5. Patrones de DRX correspondientes a la pasta PA-12 (15%CAC/85%CBCA, 14% Na ₂ O y Mss= 0.5) curada a 100°C y 200°C.	51
Figura 7.2.6. Patrones de DRX correspondientes a la pasta PA-6 (10%CAC/90%CBCA, 10% Na ₂ O y Mss=0) curada a 100°C y 200°C.	52
Figura 7.2.7. Patrones de DRX correspondientes a la pasta PA-8 (10%CAC/90%CBCA, 14% Na ₂ O y Mss=1) curada a 100°C y 200°C.	53
Figura 7.2.8. Micrografía del sistema PA-2 curada a 100°C, zona 1	54
Figura 7.2.9. Micrografía del sistema PA-2 curada a 100°C, zona 2	55
Figura 7.2.10. Micrografía del sistema PA-6 curada a 100°C, zona 1	56
Figura 7.2.11. Micrografía del sistema PA-6 curada a 100°C, zona 2	56
Figura 7.2.12. Micrografía del sistema PA-6 curada a 200°C, zona 1	57
Figura 7.2.13. Micrografía del sistema PA-6 curada a 200°C, zona 2	58
Figura 7.2.14. Micrografía del sistema PA-8 curada a 100°C, zona 1	58
Figura 7.2.15. Micrografía del sistema PA-8 curada a 100°C, zona 2	59
Figura 7.2.16. Micrografías del sistema PA-12 curada a 100°C, zona 1	60
Figura 7.2.17. Micrografías del sistema PA-12 curada a 100°C, zona 2	61
Figura 7.2.18. Resultados de EDS en % atómico Al-Si-Ca de la CBCA.....	62
Figura 7.2.19. Resultados de EDS en % atómico del sistema PA-2 (5%CAC/95%CBCA, 10%Na ₂ O, MSS=0.5) curado a 100 °C por 2h: a) Si-Al-Ca y b) Si-Al-Na.....	63
Figura 7.2.20. Resultados de EDS en % atómico del sistema PA-6 (10%CAC/90%CBCA, 10%Na ₂ O y M _{SS} =0) curado a 100 °C por 2h: Ca-Si-Al	64
Figura 7.2.21. Resultados de EDS en % atómico del sistema PA-8 (10%CAC/90%CBCA, 14%Na ₂ O y M _{SS} =1) curado a 100 °C por 2h: a) Ca- Si-Al y b) Na-Si-Al.	64
Figura 7.2.22. Resultados de EDS en % atómico del sistema PA-12 (15%CAC/85%CBCA, 14%Na ₂ O y M _{SS} =0.5) curado a 100 °C por 2h: a) Ca- Si-Al y b) Na-Si-Al.	65



Tabla 5.1. Características de las Puzolanas más comunes	7
Tabla 5.2. Composición Química común de CBCA de bagazo cubano.....	11
Tabla 5.3. Composición Química común de CBCA de bagazo peruano.....	11
Tabla 5.4. Composición Química común de CBCA de Nicaragua (Ingenio Monte Rosa). 12	
Tabla 5.5. Composición Química de los diferentes CAC comerciales.	14
Tabla 5.6. Efecto de la Temperatura sobre Hidratación de los Aluminatos de Calcio.....	15
Tabla 6.1.1. Composición Química de CBCA.	22
Tabla 6.1.2. Composición Química del CAC.	26
Tabla 6.1.3. Composición Química de Silicato de Sodio.	27
Tabla 6.1.4. Composición Química del Hidróxido de Sodio.....	28
Tabla 6.1.5. Propiedades Típicas de la Arena de Sílice.	28
Tabla 6.1.6. Composición Química de la Arena de Sílice obtenida por FRX.	28
Tabla 6.2.1. Variables de Estudio Sobre el Sistema Geopolimérico CBCA-CAC .	29
Tabla 6.2.2. Arreglo experimental L ₁₆ para los Sistemas Geopoliméricos CBCA-CAC.	30
Tabla 6.2.3. Ajuste de H ₂ O en el Arreglo Experimental para los Sistemas de Pastas Geopoliméricas CBCA-CAC.	31
Tabla 6.2.4. Formulaciones de los Morteros en forma de pastillas de CBCA-CAC.	33
Tabla 6.2.5. Condiciones de Ensayo para los Morteros de pastillas de CBCA-CAC.	33
Tabla 6.2.6. Formulaciones para las Pastas en forma de pastillas de CBCA-CAC.	34
Tabla 6.2.7. Condiciones de Ensayo para las Pastas de pastillas de CBCA-CAC.	34
Tabla 7.1.1. Resistencia Mecánica a la Compresión de Morteros curados a 20°C y 100°C.	41
Tabla 7.1.2. Resistencia Mecánica a la Compresión de Morteros curados a 40°C y 100°C.	42
Tabla 7.1.3. Reporte de Análisis Químico de la CBCA.....	42
Tabla 7.1.4. Morteros con los Mejores Desempeños de RMC de la Etapa I.....	43
Tabla 7.2.1. Densidad de Pastas y Morteros Geopoliméricos CBCA-CAC.	45
Tabla 7.2.2. Resultados de RMC de Morteros CBCA-CAC en forma de pastilla.	46
Tabla 7.2.3. Resultados de RMC de los Morteros en forma de pastilla de CBCA-CAC....	48

Listado de Anexos

ANEXO A

Tabla A-1. Requerimiento de Materia Prima para Formulaciones de Pastas CBCA-CAC.	73
Tabla A-2. Requerimiento de Materia Prima para Formulaciones de Morteros CBCA-CAC.	74
Tabla A-3. Requerimiento de Materia Prima para Morteros de pastillas de CBCA-CAC. .	75
Tabla A-4. Requerimiento de Materia Prima para Pastas de pastillas de CBCA-CAC.....	75
Tabla A-5. Análisis Granulométrico aplicado en la Arena de Sílice.	75
Tabla A-6. Cálculo de Densidad de Pastas y Morteros de la Etapa II.	76

ANEXO B

Figura B-1. Tamizadora marca HAVER & BOECKER para Ensayos de Reducción de Tamaño.	78
Figura B-2. Mezcladora marca HOBART, modelo A200, para Mezclado de Materiales. ..	78
Figura B-3. Molino de Bolas Rotado sobre rodillos para Ensayos de Reducción de Tamaño.	79
Figura B-4. Molino Atritor marca SZEGVARI ATTRITOR tipo B para Ensayos de Reducción de Tamaño.....	79
Figura B-5. Mufla marca BARNSTEAD THERMOLYNE empleada para Tratamiento Térmico.....	80
Figura B-6. Ropero Térmico para Curado de muestras a Altas Temperaturas.	80
Figura B-7. Horno de Vacío marca VWR.	81
Figura B-8. Cámaras de Curado a 20°C y 40°C.....	81
Figura B-9. Kit de Medición de Densidad para Balanzas METLER TOLEDO.....	82
Figura B-10. Máquina de Ensayos Universales Electromecánica marca MTS modelo QTEST ELITE 100.....	82
Figura B-11. Prensa Hidráulica marca D.A.V.I.S.A. para elaboración de Pastas y Morteros en forma de pastillas.....	83
Figura B-12. Microscopio Electrónico de Barrido marca PHILLIPS modelo XL30ESEM. .	83



I. INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, el cemento Portland es el segundo producto, después del agua, más consumido por el hombre. Su producción supera los 2000 millones de toneladas, lo que supone más de 300 kg por habitante del planeta. Se le conoce como el material de construcción por excelencia debido a su alta resistencia a la compresión; sin embargo, a medida que su producción aumenta, también aumenta el consumo de los recursos naturales como fuente de materia. Resalta el elevado consumo de energía térmica y eléctrica requerida, pues se precisan temperaturas elevadas de hasta 1500°C para que se completen todas las reacciones químicas que conducen a la formación del clinker del cemento; así como para los procesos de molienda de las materias primas y de los componentes del cemento final. De igual manera se destaca negativamente el aporte de contaminación hacia el medio ambiente debido a la generación de gases de efecto invernadero.

El estudio y desarrollo de materiales de construcción alternativos a los cementos Portland tradicionales, en cuya fabricación no se emitan gases contaminantes y se obtenga un apreciable ahorro energético, constituye una línea de investigación de gran interés científico y tecnológico a escala mundial. Dentro de estos materiales alternativos se encuentran aquellos que proceden de la activación alcalina de subproductos industriales tales como las escorias de horno alto, cenizas volantes y cenizas de materiales vegetales como el bagazo de caña de azúcar, cascarilla de arroz, entre otros.

La Industria Azucarera es una actividad agroindustrial de gran peso económico en Nicaragua, los cuatro ingenios que laboran en el país cosechan alrededor de 104,000 manzanas/año de caña de azúcar para su posterior procesamiento, donde el 1-3% se obtiene como residuo final en forma de ceniza de bagazo de caña.

En la presente investigación, los análisis químicos realizados a las cenizas mostraron que estas son una fuente rica en aluminosilicatos, materia prima adecuada para ser activada alcalinamente. En esta investigación se planteó como objetivos, en primer lugar, la reutilización de las cenizas de bagazo de caña generadas por un ingenio azucarero del país, ayudando de esta manera a la mitigación de contaminantes al medio ambiente. En segundo lugar se planteó la obtención de un geocemento, es decir, un material con capacidad cementante que llegue a poseer características mecánicas y de durabilidad similar a las del cemento Portland, que le permitan aplicaciones estructurales a pequeña escala.



II. ANTECEDENTES

Cada industria es responsable del tratamiento de los residuos que genera, ya que estos pueden contaminar las aguas subterráneas y los cuerpos de agua superficiales. La industria azucarera nicaragüense aun no emplea un manejo adecuado de los residuos sólidos que genera, las cenizas de bagazo de caña que se obtienen en las calderas son desechadas a la intemperie, lo cual plantea una serie de desventajas y problemas.

La utilización y aprovechamiento de residuos sólidos, provenientes de diversos sectores de la industria, para obtener materiales no convencionales con propiedades equivalentes o incluso superiores, contribuyen significativamente con el desarrollo sostenible en el sector de la construcción.

A nivel mundial y en el contexto de la construcción, se han llevado a cabo avances y cambios mediante el uso de subproductos para la obtención de materiales cementantes, que se han proyectado como una nueva gama de materiales con propiedades especiales; estos son los llamados “Cementos Alcalinos”. En la actualidad, los cementos activados alcalinamente son objeto de estudios a profundidad, pues existen muchas incógnitas que relacionan los mecanismos que gobiernan la activación de los materiales involucrados y que aún no han sido aclaradas.

En cuanto al aprovechamiento de las cenizas de bagazo de caña de azúcar, en décadas anteriores, el estudio de este desecho se ha llevado a cabo en países como México, Brasil, España, Venezuela, Colombia, Cuba, entre otros. Las investigaciones que se han realizado son significativas porque tratan de crear un cemento puzolánico que modifique las propiedades del cemento convencional, y los avances han sido muy significativos, desde el punto de vista investigativo.

En Nicaragua no se ha sabido aprovechar el potencial de las cenizas de bagazo como material de refuerzo en la rama de la construcción. Sin embargo, teniendo las evidencias anteriormente mencionadas, la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) está dando los primeros pasos de investigación científica y análisis técnico de las cenizas provenientes de los ingenios azucareros del país, enfocado en la solución de problemas de carácter social e industrial.

El primer estudio investigativo tuvo como objeto el desarrollo de una reacción puzolánica utilizando cenizas de bagazo con cemento Portland (Gaitán & Torrez, 2013), los resultados presentaron la obtención de un material de resistencia mecánica muy favorable, tanto así que con un 15% de sustitución en la mezcla con cemento portland se alcanzó la misma resistencia que con 0% de sustitución.



III. JUSTIFICACIÓN

La industria de la construcción en Nicaragua ha venido teniendo un considerable desarrollo y crecimiento económico como resultado de la demanda de viviendas y de la expansión de la industria en el país. Esta alta incidencia económica y la necesidad de expansión de la industria de la construcción exigen equilibrar los recursos naturales no renovables que emplea, para forjar un enfoque sustentable que permita continuar con el desarrollo de la construcción.

La construcción es evidentemente una actividad productiva esencial para el desarrollo tanto económico como industrial del país. Sin embargo, ésta también genera un grave impacto en el entorno, que inicia desde la extracción de materia prima para la fabricación de cementos, hasta la construcción propiamente dicha. Según el informe del Banco Central de Nicaragua (BCN, 2000), la Industria Energética y la Industria de Fabricación de Cemento fueron las principales fuentes de emisiones de gases de efecto invernadero, se produjeron 576,068.22 Toneladas de cemento que representan una emisión neta de 287.17 Gg de Dióxido de Carbono (CO_2) y 0.17 Gg de Dióxido de Azufre (SO_2) generados durante la producción de Clinker, como consecuencia de la arcilla que es empleada como materia prima.

De igual manera, existe una búsqueda para contribuir de manera positiva a la reducción de la contaminación ambiental generada por la etapa final de la industria azucarera, pues las cenizas de bagazo de caña de azúcar obtenidas no han tenido utilidad industrial, y hasta el momento no se ha sabido aprovechar.

La utilización de la ceniza del bagazo de la caña de azúcar tiene importancia, pues Nicaragua es un país cuya economía tiene como fuente importante a la industria del azúcar con base en la caña. Por lo tanto, para que el costo al medio ambiente sea de menor impacto, se pueden proponer estrategias para transformar estos residuos sólidos industriales en posibles materiales de capacidad cementante o de relleno para uso en la producción de materiales de construcción.

Entre las ventajas para la producción y aplicación de estos desechos sólidos como fuente de materia prima se destaca, el menor impacto ambiental debido a los bajos niveles de consumo energético y con ello una baja emisión de gases de efecto invernadero contaminantes a la atmósfera. Por lo tanto para obtener y fabricar productos a partir de residuos industriales, cuyas propiedades apoyen su aplicación como materiales cementantes, primero es necesario investigar el desempeño del material a partir de diferentes técnicas de caracterización.



IV. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

Estudiar el desempeño mecánico, las características microestructurales y los productos de reacción de las diferentes mezclas formuladas, bajo diferentes condiciones de temperatura de curado, porcentaje en peso de las materias primas, y concentración de sílice soluble, para la obtención de una material cementante geopolimérico a base de cenizas de bagazo de caña de azúcar y cemento de aluminato de calcio.

4.2 Objetivos Específicos

- Identificar los parámetros de mayor relevancia que intervienen en las propiedades mecánicas y la microestructura de las diferentes formulaciones.
- Determinar el desarrollo de resistencia a la compresión en morteros geopoliméricos cúbicos a edades de 1 a 28 días.
- Medir y estudiar el efecto de la distribución y relación de tamaños de partícula de la CBCA sobre las propiedades físicas (densidad, fluidez) y mecánicas (resistencia a la compresión) de las pastas y morteros geopoliméricos.
- Aplicar condiciones de ensayo especiales para obtener pastas geopoliméricas en forma de pastilla con buenos desempeños de resistencia a la compresión.
- Evaluar el efecto de altas temperaturas de curado sobre las propiedades mecánicas de las pastas geopoliméricas en forma de pastillas.
- Identificar la formación de posibles productos de reacción en las pastas geopoliméricas seleccionadas con ayuda de las técnicas de caracterización.
- Analizar el efecto de la cantidad de sílice soluble ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$), o en términos de $\%\text{Na}_2\text{O}$ presente en la solución activadora sobre las características microestructurales, productos de reacción y en las propiedades mecánica de las formulaciones geopoliméricas seleccionadas.
- Establecer la formulación con la que se obtengan los mejores resultados de resistencia a la compresión en pastas y morteros base CBCA-CAC.



V. MARCO TEÓRICO

5.1 Producción de Cementos

El cemento es un ligante hidráulico, es decir, es una sustancia que mezclada con agua se encuentra en condiciones de endurecer ya sea en el aire, como debajo del agua. La piedra del cemento en vía de formación presenta resistencias elevadas a la compresión y no se disuelve en agua.

En la industria del cemento se siguen básicamente dos métodos de producción, llamados método húmedo y método seco, para preparar y cocer la materia prima, formada por una mezcla de piedra caliza y arcilla en una proporción aproximada de 4:1.

En el método húmedo la materia prima se muele con adición de agua hasta formar un lodo que contiene 35 – 40 % de agua, la cual se evapora durante la etapa de cocción. La cantidad de energía requerida viene a ser un 100 % mayor que en el método seco. En el método seco la materia prima se tritura al tiempo que se seca y en contacto a contracorriente se precalienta en un intercambiador térmico con gases calientes que salen del horno y se cuece normalmente en un horno tubular giratorio a la temperatura de aglomeración requerida de unos 1400°C.

La fabricación de cemento es una actividad industrial de mucha intensidad energética, los costos energéticos representan alrededor del 30% de los costos de fabricación, de los cuales alrededor del 25% de la energía de entrada es la electricidad, mientras que el 75% restante corresponde a la energía térmica. El consumo de dicha electricidad varía en dependencia de factores esenciales como: la facilidad de trituración de los materiales (dureza), relacionado con sus estructura mineralógica y de la eficiencia energética de los equipos de molienda. El consumo específico de energía por tonelada de cemento varía aproximadamente cerca de 3.40GJ/ton para el proceso vía seco a 5.29 GJ/ton para el proceso vía húmedo.

En la actualidad existe un crecimiento constante de la población, la cual demanda infraestructura para vivienda. La producción mundial de cemento en el 2007 fue de aproximadamente 2,500 millones de toneladas. En la actualidad en Nicaragua las empresas productoras de cemento suman una producción total de 520,000 toneladas de cemento al año, lo que equivale a la emisión de la misma cantidad en toneladas de dióxido de carbono (CO₂), el principal causante del calentamiento global.

5.2 Contaminación Ambiental de la Producción de Cementos

La producción de cemento emite contaminantes en forma de partículas que influye de manera negativa sobre el ambiente. El polvo de cemento lo compone una gran cantidad de óxidos de calcio y magnesio (CaO y MgO). Estos llegan a cubrir la vegetación aledaña, poniendo en peligro los ecosistemas y la salud humana.

Durante la cocción de las materias primas u obtención del cemento, se da la transformación de carbonato cálcico (CaCO_3) en óxido cálcico (CaO), dando lugar al desprendimiento del dióxido de carbono (CO_2) contenido en la piedra caliza. En el gas desprendido pueden aparecer también compuestos de azufre (generalmente en forma de SO_2) y óxidos de nitrógeno (NO_x). Tal a como lo muestra el esquema de la Figura 5.1, las emisiones de dióxido de carbono (CO_2), se producen en dependencia del proceso llevado a cabo en la producción de cemento.

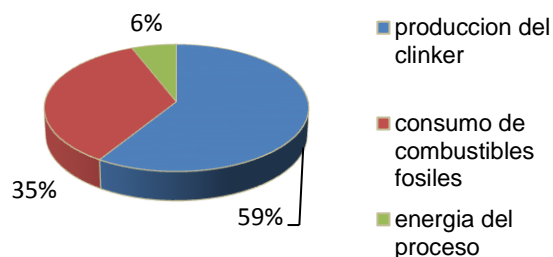


Figura 5.1. Emisiones de CO_2 por Etapas del Proceso de Producción de Cemento (Palomo).

La emisión de polvo, es un impacto ambiental significativo llevado a cabo durante varias etapas del proceso de producción de cemento, tales como la trituración, homogenización de la materia prima, molienda, calcinación, transformación del clinker en cemento, transporte y empaqueo final. En todos estos procesos, grandes volúmenes de gases fluyen a través de materiales pulverulentos, y el producto final también es un polvo fino, perjudicial para el medio ambiente.

5.3 Residuos Sólidos Industriales como Materiales Alternativos

Surge la necesidad de crear materiales de construcción menos contaminantes al ambiente y de menor costo, en donde las materias primas utilizadas sirvan para el reemplazo parcial o total del cemento Portland y de los cementos de aluminatos de calcio.



Las puzolanas son aquellos materiales ricos en óxidos de silicio (SiO_2), similares a las cenizas volcánicas utilizadas por los romanos. Su adición en una mezcla de cemento confiere características ventajosas para los cementos, tales como mayor resistencia química y menor calor de hidratación.

Algunos ejemplos de estos materiales son: la ceniza volcánica, la sílice condensada, y la ceniza de cascarilla de arroz. Todos estos materiales pueden ser empleados como sustitutos parciales de Cemento Portland, entre un 30 – 50% en peso.

La Tabla 5.1, muestra un resumen de algunas de las características de dichas puzolanas.

Tabla 5.1. Características de las Puzolanas más comunes (Escalante García, 2002).

Puzolana	Procesamiento adicional requerido	Características	Origen
Sílice condensada	Aglomeración para su manejo	Partículas esféricas de tamaño $< 1\mu\text{m}$	Vapores condensados de la producción de carburo silíceo
Ceniza volcánica	Molienda	Reactividad variable	Emisiones volcánicas
Ceniza de cascarilla de arroz	Calcinación, se aprovecha el calor generado como combustible	Morfología irregular, tamaño muy fino, alta área superficial	Producción de grano de arroz
Ceniza volante	-	Partículas esféricas de tamaño similar o menor a las del cemento portland	Generadas por la combustión de carbón en la generación de electricidad
Caolines	Tratamiento térmico de hasta $800\text{ }^{\circ}\text{C}$	Tamaño de partícula fina, alta área superficial	Mineral

Algunos estudios demuestran que los desechos agrícolas e industriales de la industria azucarera tienen actividad puzolánica, debido a su alto contenido de sílice (SiO_2), principalmente las cenizas de bagazo de caña de azúcar (Mehrotra & Masood, 1992).

Otros estudios demuestran que se puede sintetizar un material geopolimérico a partir de fuentes sólidas ricas en aluminosilicatos amorfos y soluciones activantes, en donde se puede incorporar las cenizas de bagazo de caña mencionadas, u otros residuos como las cenizas volantes de carbón, desechadas en plantas generadoras de energía, y las cenizas de cascarilla de arroz (Martirena-Hernández & Betancourt-Rodríguez, 2000).

5.4 Geopolímeros

En 1979, Joseph Davidovits introdujo el término “geopolímero” para denotar aquellos materiales de origen inorgánico obtenidos tras la síntesis de una solución alcalina con un sólido constituido fundamentalmente por aluminosilicatos.

Según los diversos estudios de Davidovits, los geopolímeros están constituidos por una red de sialatos compuestos por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 enlazados alternativamente con átomos de oxígeno. Iones con carga positiva, tales como el Na^+ , K^+ , Li^+ , Ba^{2+} o Ca^{2+} se alojan en las cavidades de la estructura. Estos cationes son esenciales para contrarrestar la carga negativa del Al^{3+} para que pueda unirse a los átomos de oxígeno restantes. Su fórmula empírica se establece a partir de la Ecuación 5.1.

$$M_n \bullet m\text{Al}_2\text{O}_3 \bullet n\text{SiO}_2 \bullet w\text{H}_2\text{O} \quad (\text{Ecuación 5.1})$$

Donde

M= catión alcalino (Na o K)

n= grado de policondensación ($2 \leq n \leq 6$)

m= 1

w= cantidad de agua enlazada

Gráficamente la estructura de un geopolímero se ilustra en la Figura 5.2.

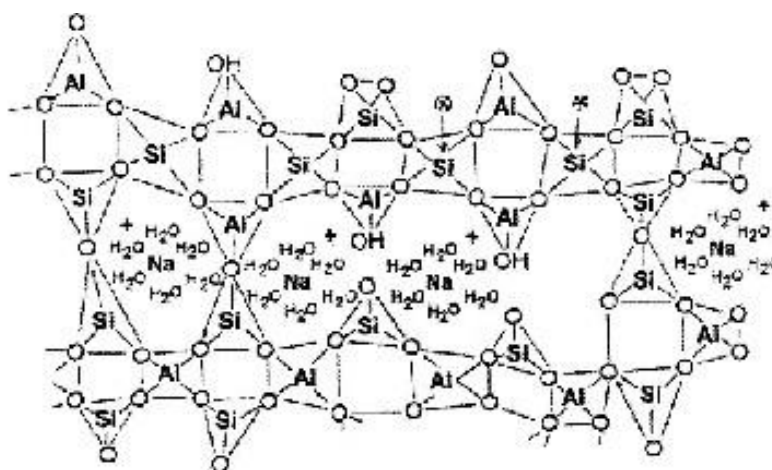


Figura 5.2. Red de Tetraedros de SiO_4 y Al_3O_4 que conforman un Geopolímero (Davidovits, 2005).

Los geopolímeros también son conocidos como aluminosilicatos inorgánicos, cementos activados alcalinamente, geocementos, cerámicos con uniones alcalinas, concretos de



polímeros inorgánicos, hidrocerámicos, entre otros. Tienen un elevado potencial para ser utilizados en numerosos campos, pero predomina el uso como sustituto de cementos Portland por las bajas emisiones de dióxido de carbono (CO_2) en su producción, gran resistencia química y térmica, y buenas propiedades mecánicas.

En la actualidad existen diversas empresas a nivel mundial que han comenzado a desarrollar productos basados en geopolímeros. Zeobond (Zeobond Pty Ltd) de origen australiano, manufactura cementos geopoliméricos para su empleo en concretos y piezas prefabricadas. Otras empresas utilizan estos materiales a escala industrial para aplicaciones específicas.

5.4.1 Reacción de Geopolimerización

La reacción de geopolimerización se produce bajo condiciones altamente alcalina, mediante un polvo de aluminosilicato y una solución activadora, basada en una mezcla molar de Hidróxido de Sodio (NaOH) y un silicato alcalino, de sodio o de potasio, a condiciones ambientales.

Con base en un modelo de reacción propuesto por (Davidovits, 2005) las reacciones de geopolimerización se pueden dividir en tres etapas mecánicas, es decir, disolución-hidrólisis, reestructuración y poli condensación-gelatinización, descritas a continuación:

- a) Disolución/hidrólisis: la geopolimerización comienza con la hidrólisis de H^+ con cationes monovalentes (Na^+ , K^+), seguido por la disolución continua de los aluminosilicatos precursores, producto de la disolución de la ruptura de los enlaces de Si-O-Si o Si-O-Al en las partículas de aluminosilicato para formar reactivos precursores $\text{Si}(\text{OH})_4$ y $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ en la solución. Luego de la disolución es probable que se produzca simultáneamente la gelatinización de aluminosilicatos, que ocurre generalmente en la superficie sólida debido a que la densidad de gel es mayor.
- b) Reestructuración: en la solución, los aluminosilicatos precursores son móviles y son capaces de orientarse parcialmente a un estado termodinámico más estable.
- c) Gelatinización: la condición supersaturada es alcanzada cuando la concentración de la disolución de las especies son mayores que las concentraciones de los saturados. En el punto de sobresaturación, la polimerización de Al^{+3} y $+\text{Si}^{4+}$ se produce de inmediato. Esta etapa se caracteriza por la expulsión de agua molecular del gel geopolimérico, por lo tanto, también suele observarse la contracción de los materiales.

Por otra parte, se debe conocer que la cinética y el mecanismo de geopolimerización son en gran medida afectados por al menos tres factores: tipo de aluminosilicato, concentración y tipo de cationes alcalinos (activadores) y las condiciones de curado

(temperatura, tiempo y humedad), que se explicarán más adelante con más detalle.

5.4.2 Clasificación de los Geopolímeros/Cementos Activados Alcalinamente

Los Geopolímeros no han sido claramente clasificados por Davidovits, sin embargo Krivenko (1992) reporta la clasificación de cementos activados alcalinamente en función del material de partida, en los cuales se encuentran los geopolímeros. Dicha clasificación se muestra en el esquema de la Figura 5.3.

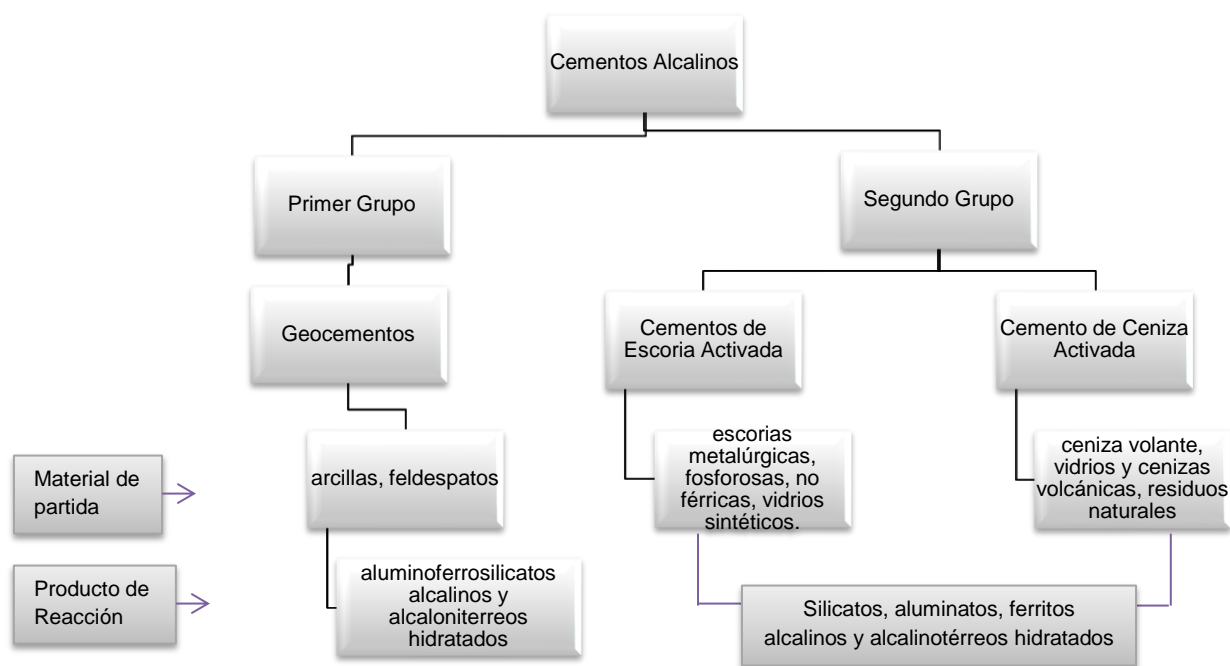


Figura 5.3. Clasificación de los Cementos Alcalinos (Krivenko, 1992).

La clasificación separa a los cementos alcalinos en dos grandes grupos, en función de la naturaleza del silicoaluminatos de partida, susceptibles a la activación alcalina. Los geopolímeros se encuentran en el grupo de los geocementos donde el material de partida es un material de origen natural, similares a las zeolitas. El segundo grupo de cementos alcalinos abarca aquellos donde el material de partida es uno de origen artificial. La diferencia entre ambos grupos aparte de su origen es el producto de reacción obtenido.

5.5 Cenizas de Bagazo de Caña de Azúcar (CBCA)

Las cenizas de bagazo de caña de azúcar (CBCA) es un subproducto de los desechos de la producción de azúcar.

El proceso de obtención de azúcar comienza desde la obtención de la caña. Esta se tritura a presión mediante un tándem de molinos para obtener el jugo dulce de sus fibras. El bagazo es el residuo restante después de la extracción del jugo de la caña. Representa el 25-40% del total de la materia prima procesada, dependiendo del contenido de fibra de la caña y la eficiencia del proceso de extracción del jugo. Se utiliza como combustible que sirve para calentar las calderas para la obtención de azúcar.

La literatura disponible manifiesta la versatilidad de usos de los residuos de bagazo de caña de azúcar; desde su conversión en papel hasta su utilización como biocombustible. Los principales constituyentes del bagazo de caña, hemicelulosa, lignina, y ceniza, la hacen un componente ideal para ser aplicado y utilizado como fibra de refuerzo en materiales compuestos para los fines de la creación de nuevos materiales que poseen distintas propiedades físicas y químicas.

5.5.1 Composición Química y Mineralógica de las CBCA

La composición de la ceniza varía según la variedad de la caña y su edad, el tipo de suelo y la cantidad de fertilizantes empleados durante la cosecha de la caña (Chen, 1977).

La presencia de óxido de silicio (SiO_2) como principal componente químico hace de la CBCA una materia prima adecuada para la sintetización de material puzolánico o geopolimérico. En Nicaragua su aprovechamiento es nulo, y las razones nacen del poco conocimiento científico del mismo.

En las Tabla 5.2, Tabla 5.3 y Tabla 5.4 se muestran la composición química común de CBCA provenientes de diferentes países.

Tabla 5.2. Composición Química común de CBCA de bagazo cubano (Hernández Jaén, 2011).

Nombre del Compuesto	Fórmula Química	Porcentaje (%)
Sílice	SiO_2	56.4
Oxido Férrico + Alúmina	$\text{FeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	5.15
Oxido de Calcio + Oxido de Magnesio	$\text{CaO} + \text{MgO}$	5.15
Álcalis	Na_2O y K_2O	12.6

Tabla 5.3. Composición Química común de CBCA de bagazo peruano (Hernández Jaén, 2011).

Nombre del Compuesto	Fórmula Química	Porcentaje (%)
Sílice	SiO_2	67.52
Alúmina	Al_2O_3	3.50
Oxido de Calcio + Oxido de Magnesio	$\text{CaO} + \text{MgO}$	11.10
Álcalis	Na_2O y K_2O	5.92

Tabla 5.4. Composición Química común de CBCA de Nicaragua del Ingenio Monte Rosa. (Gaitán & Torrez, 2013).

Nombre del compuesto	Fórmula Química	Porcentaje (%)
Sílice	SiO_2	62.33
Oxido Férrico + Alúmina	$\text{FeO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	11.65
Oxido de Calcio + Oxido de Magnesio	$\text{CaO} + \text{MgO}$	5.14
Álcalis	Na_2O y K_2O	4.66
Óxidos en menor concentración	-	2.09
Perdidas por ignición	PPI	14.13

La composición química de las diferentes cenizas varía según el país. A pesar de ello, siempre predominan: óxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido férrico (Fe_2O_3), y pequeñas cantidades de óxidos de magnesio y calcio (MgO y CaO).

Según análisis previos realizados a las CBCA del Ingenio Monto Rosa, éstas debidamente molidas poseen morfología de partículas irregulares en forma de bastones, esferas y semiesferas, y una estructura predominantemente porosa.

Se reportan datos de distribución de tamaño de partículas de CBCA aplicado como puzolana (Gaitán & Torrez, 2013) de $36.32 \mu\text{m}$. Conocer el tamaño de las partículas también resulta de gran interés, lo ideal es trabajar con un material de tamaño de partícula pequeño, ya que esta característica puede influir en los resultados de las reacciones químicas entre la CBCA y las soluciones activadoras, que le dan propiedades mecánicas al material geopolimérico, y por lo tanto su empleo en diversas aplicaciones.

En la tecnología de Geopolímeros, la morfología de un material es un parámetro fundamental de diseño, ya que incide en la capacidad de reacción del material, por lo tanto puede definir parte de las futuras propiedades mecánicas del geopolímero.

5.5.2 CBCA como Material Geopolimérico

Más allá de los aspectos económicos y ambientales, no se puede pasar por alto las ventajas técnicas que provienen de la incorporación de aditivos minerales al cemento. Una gran variedad de residuos industriales pueden ser utilizados en la industria de la construcción como aditivos minerales, tal es el caso de la CBCA.

Investigaciones preliminares que utilizan CBCA demuestran que ésta presenta composición química adecuada para su aplicación como puzolana, principalmente por su alto contenido de sílice y por ser ésta de estructura amorfa (Martirena-Hernández & Betancourt-Rodríguez, 2000). Empleando menos del 50% en peso, dichas investigaciones indican beneficios de reología, sobre las propiedades mecánicas, y en la durabilidad del material.



Los geopolímeros más investigados han sido aquellos enfocados en compósitos a base de metacaolín (Mk), ceniza volante (CV) y escorias de alto horno (EAH). En la bibliografía no se dispone de investigaciones donde empleen la CBCA como material geopolimérico. En la presente investigación se pretende obtener resultados de un geocemento utilizando este desecho industrial como materia prima.

5.6 Fuentes de Aluminio y Calcio: Cementos de Aluminato de Calcio

El cemento de aluminato de calcio (CAC), o también conocido como cemento aluminoso, es un conglomerante hidráulico de una mezcla compuesta principalmente de alúmina, cal, óxidos de hierro y de sílice en unas proporciones tales que el cemento obtenido contenga al menos, un 30% de su masa de alúmina. Su resultado se obtiene de la molienda de la materia prima, proveniente principalmente de mezclas de caliza y materiales de elevado contenido en alúmina, siendo estas, bauxitas, lateritas, alúminas obtenidas del proceso Bayer.

El CAC presenta una serie de características especiales que lo colocan por encima del cemento portland (CP). Con respecto al CP, así, mientras tiene un tiempo de fraguado prácticamente análogo, sus morteros presentan al cabo de pocas horas una resistencia del mismo orden que la obtenida a 28 días. Es resistente a altas temperaturas y a un amplio rango de condiciones químicamente agresivas.

A pesar de ser 3-4 veces más costoso, económicamente hablando, que el CP, existen aplicaciones en los cuales las propiedades únicas del CAC le permiten ser utilizados en ambientes rigurosos, indicado para materiales de alto rendimiento (Scrivener, Cabiron, & Letourneux, 1999). Los campos principales de aplicación (que no se discutirán en esta investigación) incluyen: concreto refractario para uso industrial en procesos que involucran altas temperaturas (fabricación de acero) y en concretos convencionales para proporcionar buena durabilidad bajo condiciones severas.

5.6.1 Composición Química de Cemento de Aluminato de Calcio

Una clasificación reciente divide los CAC en tres grupos en dependencia de su contenido de alúmina: cementos de aluminatos de calcio de bajo contenido en alúmina (CAC 40), de contenido medio (CAC 50) y elevado contenido en alúmina y pureza (CAC 70-80) según los contenidos de Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 y CaO presentes en el material. En la Tabla 5.5 se indican las composiciones de los CAC refractarios según esta clasificación.

Tabla 5.5. Composición Química de los diferentes CAC comerciales (Rivas Mercury, De Aza, & Turrillas, 2003).

Tipo	Contenido de Alúmina	Análisis Químico			
		Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
CAC 40	Bajo	36-42	36-42	3-8	10-20
CAC 50	Medio	48-60	36-42	3-8	1-3
CAC 70-80	Alto	68-80	17-30	<0.5	<0.5

Sin importar el tipo de CAC, en su contenido siempre estarán presentes las siguientes fases minerales: CA, CA₂, C₁₂A₇, C₂AS, CAS₂, C₂S, CF, C₄AF, C₆AF₂, C₆A₂F y CT. Donde CA es la fase mineralógica predominante en todos estos cementos, seguido por CA₂, ambas fases son las activas hidráulicamente, responsables de las propiedades durante la hidratación, así como del fraguado y resistencia mecánica a edad temprana.

En la química del cemento se suele simplificar la formulación de las fases mineralógicas presentes, teniendo en cuenta la nomenclatura abreviada. Para los CAC, las abreviaciones corresponden a: C=CaO, A= Al₂O₃, S= SiO₂, F= Fe₂O₃ y T= TiO₂.

5.6.2 Hidratación de los Cementos de Aluminato de Calcio

Los diferentes productos de reacción de los aluminatos de calcio durante el proceso exotérmico de hidratación depende altamente de ciertas condiciones experimentales como: temperatura y tiempo de curado, relación agua/sólidos, presencia de álcalis, tamaño de partícula del cemento, y humedad relativa del medio (Scrivener, Cabiron, & Letourneux, 1999). Muchos de los hidratos formados inicialmente, de morfología hexagonal (metaestables), en función del tiempo y la temperatura sufren transformaciones de fases, o también llamado, proceso de conversión, que va acompañado de la formación de hidratos cúbicos estables de mayor densidad, lo que puede provocar cambios dimensionales, aumento de la porosidad y pérdida de resistencia mecánica.

- Hidratación del CaAl₂O₄ (CA)

Es la fase activa mayoritaria de los cementos. En contacto con agua temperaturas inferiores a 20°C se hidrata y forma una mezcla de CAH₁₀ hexagonal, un gel de composición AH_x, AH₃ cristalino y pequeñas cantidades de C₂AH₈ y CA anhidro.

A temperaturas mayores a 25°C el CAH₁₀ se transforma en C₂AH₈ hexagonal, que transcurridas 24 horas, pasa a la forma estable C₃AH₆. A temperaturas mayores a 30°C los productos de hidratación formados son C₃AH₆ cubico y pequeñas cantidades de Al(OH)₃ y Al(OH)₃ cristalino. A temperaturas mayores a 50°C el fenómeno de conversión se acelera convirtiendo la pasta de cemento en C₃AH₆ Cubico y AH₃ después de 24 horas.

- Hidratación del CaAl_4O_7 (CA_2)

Los productos de hidratación del CA_2 son los mismos que los del CA y también sufren fenómeno de conversión en función del tiempo y la temperatura.

- Hidratación del $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7)

Esta fase se hidrata más rápido que el CA y CA_2 . A temperaturas menores de 21°C su principal producto de reacción es una mezcla de gel de hidróxidos de aluminio, CAH_{10} y C_2AH_8 que en función del tiempo y la temperatura se convierten en C_3AH_6 cubico, mientras que el hidróxido de aluminio amorfo cristaliza en AH_3 .

El efecto de la temperatura, citado por (Rivas Mercury, De Aza, & Turrillas, 2003), como variable principal sobre la hidratación de la fase CA en los CAC se ilustra en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Efecto de la Temperatura sobre Hidratación de los Aluminatos de Calcio.

Productos de Hidratación	Productos de Hidratación	Densidad (g/cm^3)	ΔV (%) respecto al CAH_{10}
CAH_{10} ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_{14}\text{H}_{20}$)	<21	1.72	-
$\text{C}_2\text{AH}_8 + \text{AH}_3$ (gel) [($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_{13}\text{H}_{16}$) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gel)]	21-35	1.95 – 2.42	-37%
$\text{C}_3\text{AH}_6 + \text{AH}_3$ (cristalino) [($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}\text{H}_{12}$) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (cristalino)]	>45	2.52 – 2.42	-53%

A una temperatura menor a 21°C los geles formados impiden la eliminación de vapor debido a la baja permeabilidad. Además durante el calentamiento la fase CAH_{10} cambia a C_2AH_8 con un cambio de volumen. Es importante mencionar que C_3AH_6 posee la mayor densidad de los hidratos de aluminato de calcio, resultando en una mayor porosidad a determinado grado de hidratación.

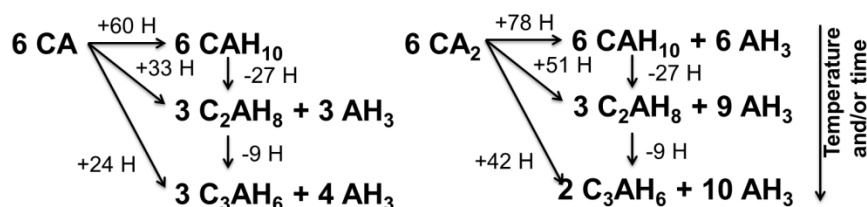


Figura 5.4. Reacción de Hidratación de los Cementos de Aluminato de Calcio.



A como puede observarse en la Figura 5.4, las reacciones de conversión también conducen a la liberación de moléculas de agua, que estarán disponibles para otras reacciones del material anhidro restante. Trabajos experimentales demuestran que una relación agua-cementante (a/l) menor a 0.4 garantiza buen desempeño de RMC debido a la ausencia de poros, y por lo tanto durabilidad a largo plazo (Scrivener, Cabiron, & Letourneux, 1999).

Las reacciones de conversión son aceleradas a altas temperaturas y altos contenidos de humedad, y es importante mencionar que dichas reacciones de conversión están asociadas con la pérdida de resistencia y de la formación de microgrietas en la estructura de la mezcla curada, esto último debido al incremento de la porosidad. Otros investigadores mencionan que las uniones intermoleculares de las fases C_3AH_6 y AH_3 son más débiles que las de CAH_{10} y C_2AH_8 , incluso a valores iguales de porosidad (Nasser Y. Mostafa, 2012).

5.6.3 Microestructura de los Aluminatos de Calcio Hidratados

La microestructura de los productos de hidratación de los aluminatos de calcio depende de los parámetros de experimentación anteriormente mencionados, en función de ellos, pueden formarse diferentes productos cristalinos y amorfos, con morfología y estructura cristalina diferentes, los cuales pueden influir en gran medida en las propiedades de las pastas.

A 4°C los productos de hidratación presentan una microestructura formada por una red de agujas prismáticas hexagonales de CAH_{10} (Rivas Mercury, De Aza, & Turrillas, 2003). A 20°C la microestructura de la pasta está constituida igualmente por una malla de agujas prismáticas de CAH_{10} y placas hexagonales de AH_3 sumergidas en una matriz de gel de hidróxido de aluminio.

(Freitas, Brandao, & Rettore, 1993) Estudiaron pastas de CA_2 hidratadas luego de 72 horas a 60°C, observaron que la microestructura estaba compuesta por cristales cúbicos de C_2AH_6 , gel de hidróxido de aluminio (fibras) y placas hexagonales finas de C_2AH_8 , además de hidróxido de aluminio (Gibbsita) en forma de tablas, rodeadas de una matriz de gel de hidróxido de aluminio amorfo.

5.7 Activación Alcalina

La activación alcalina es un proceso químico en el cual un material pulverulento de naturaleza silicoaluminosa se mezcla con un activador alcalino para generar una pasta con capacidad de fraguar y endurecer en un corto periodo de tiempo (Monzo, Fernández-



Jiménez, & Palomo, 2008).

Los activadores alcalinos tienen la función de acelerar la solubilización de la fuente de aluminosilicato (puzolana o geopolímero), favorecer la formación de hidratos estables de baja solubilidad y promover la formación de una estructura compacta con estos hidratos.

Los activadores pueden ser compuestos alcalinos o alcalinotérreos, tales como hidróxidos (ROH , R(OH)_2), sales de ácido débil (R_2CO_3 , R_2S) sales de ácido fuerte (Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), donde R es un ion alcalino del tipo Na, K o Li. Sin embargo, los activadores con los que mayormente se han hecho investigaciones y estudios son el hidróxido de Sodio (NaOH) o potasio (KOH) a diferentes concentraciones.

5.7.1 Factores que afectan la Activación Alcalina

Los cationes alcalinos juegan un papel importante en la primera etapa de la geosíntesis, ordenando las moléculas de agua y más tarde las especies de silicato solubles inician el proceso de nucleación que permite la formación de la estructura geopolimérica.

Se cree que el catión Na aumenta la disolución de la fase amorfa, debido a su asociación con el anión manométrico de silicato, mientras que el catión K^+ se cree mejora el crecimiento de la red de gel debido a su asociación con los aniones más grande de aluminosilicato (McCormick & Bell, 1989).

La interacción química entre el aluminosilicato y el activador utilizado provoca una serie de mecanismos de reacción como disolución, nucleación, condensación, precipitación, y por último la formación de productos cementantes llamados hidratos de silicato de calcio/silicatos de calcio hidratados (C-S-H), que son similares al gel obtenido durante la hidratación del Cemento Portland (CP) (Arbi, Palomo, & Fernández-Jiménez, 2013) y muchas veces, con una pequeña cantidad de Aluminio en su estructura (C-A-S-H).

La concentración del activador alcalino es una de las variables fundamentales en el proceso de geopolimerización, ya que la solubilidad del aluminosilicato se incrementa con el aumento en la concentración del ion hidróxido y con ello puede contribuir a obtener materiales con una resistencia mecánica más elevada (Katz, 1998)

La cinética de las reacciones de geopolimerización se ve afectada considerablemente, en función del contenido de silicatos solubles presentes en el activador alcalino, Sin embargo, no se encuentra claro dicho efecto sobre la microestructura de los productos de reacción y como ésta se ve alterada por la temperatura de curado, factor determinante en la cinética de las reacciones (Monzo, Fernández-Jiménez, & Palomo, 2008). En general, al incrementar la temperatura de curado se reduce el tiempo necesario para alcanzar un valor óptimo de resistencia mecánica; no obstante, luego de dicho valor, la temperatura de curado empieza a tener efectos negativos sobre la resistencia, donde nuevamente, el tipo de activador alcalino empleado influye en dicho comportamiento.

5.7.2 Activación Alcalina en Cementos de Aluminato de Calcio (CAC)

Ciertas investigaciones muestran que el principal producto de reacción de la activación alcalina de aluminosilicatos es un gel de aluminosilicato (gel N-A-S-H) y que el aluminio, el cual vincula a un tetraedro silicio, juega un papel importante durante la formación del gel (especialmente durante las etapas iniciales) y por lo tanto existe la necesidad de una mínima cantidad de aluminio como reactivo en los materiales iniciales para garantizar la formación del gel N-A-S-H, y con esto un desarrollo satisfactorio de resistencia en el material obtenido (Arbi, Palomo, & Fernández-Jiménez, 2013). Es por esto que el CAC, material rico en aluminio, es un constituyente de promesa en formulaciones futuras de cementos activados alcalinamente. Por otro lado, añadir silicato sódico soluble en la disolución activadora aumenta la relación Si/Al del gel N-A-S-H formado, es decir se forman geles más ricos en sílice, lo que según la bibliografía, dado que los enlaces Si-O-Si son más fuertes que los Si-O-Al, la resistencia mecánica es mayor cuando la relación Si/Al aumenta (Monzo, Fernández-Jiménez, & Palomo, 2008).

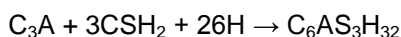
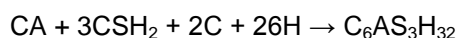
- **Utilizando solo Cemento de Aluminato de Calcio (CAC)**

(Pastor, Fernandez-Jimenez, Vazquez, & Palomo, 2009) Han estudiado el comportamiento de CAC en presencia de medios fuertemente alcalinos, en disoluciones de Hidróxido de Sodio (NaOH) a diferentes concentraciones (de 0 a 12 M), los resultados muestran que los valores óptimos de la resistencia a la compresión y resistencia a la flexión se obtienen utilizando el activador a una concentración de 8 M a la edad de 180 días, resistencia superior a la obtenida al hidratar el CAC con agua.

Al hidratar alcalinamente el CAC, en medios fuertemente concentrados, se modifica la naturaleza de los productos de reacción formados y consecuentemente el comportamiento mecánico en lo que respecta a la hidratación normal de CAC con agua.

- **Utilizando Cemento de Aluminato de Calcio (CAC) con otras puzolanas**

Sistemas binarios formados por CP y CAC desarrollan resistencias tempranas, en las cuales se producen reacciones que incluyen la formación de Etringita [$C_6AS_3H_{32}$], Hidróxido de Calcio [$Ca(OH)_2$], Monosulfatoaluminato Hidratado (C_4ASH_{18}), y CAH_{10}/C_2AH_8 . El CP generalmente proporciona el sulfato y el CAC es la fuente primaria de aluminato, y la resistencia temprana de estos sistemas suele atribuírsele a las siguientes reacciones:



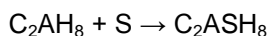
Donde la formación de la Etringita contribuye a la solidificación rápida del compuesto. Sin embargo las resistencias tempranas suelen ser menores que las que atribuyen las fases C_3S y C_2S en el CP (Gu & Beaudoin, 1997). La formación del C-S-H manifiesta resistencias positivas a curado temprana (0.7 MPa a 1 hora).

Actualmente las investigaciones de materiales avanzados se han enfocado en productos ricos en Etringita (Fernandez-Carrasco & Vázquez, 2009), muchos recurren al uso de CAC, otros como método alternativo, recurren al uso de clinkers basados en sulfoaluminatos C_4A_3S .

En muchas ocasiones, la mezcla de CAC con materiales inorgánicos, es decir puzolanas, logra prevenir las reacciones de conversión no deseadas. (Kirca & Yaman, 2013) han logrado dicho objetivo produciendo sistemas base CAC y escorias de alto horno, logrando cambiar los mecanismos de hidratación del sistema, incluso a elevadas temperaturas.

El Sulfato de Sodio, (Na_2SO_4) se ha utilizado como activador ácido en compósitos formado por CAC, ceniza volante (CV) y humo de sílice (SF). Utilizando sulfato de sodio (Na_2SO_4) en compósitos curados a $38^\circ C$ por 28 días, se acelera las reacciones de hidratación del CAC y se logra reaccionar la CV y SF con CAH_{10} y con C_2AH_8 para lograr la formación de la fase C_2ASH_8 conocida como Stratlinguita o Gehlenita hidratada. Se logra prevenir la pérdida de resistencia mediante la prevención de la conversión de las fases CAH_{10} y C_2AH_8 a la fase cubica C_3AH_6 . (Nasser Y. Mostafa, 2012). Esto se logra ya que la CV y SF son puzolanas de alta reactividad, y los valores de resistencia a la compresión son mayores cuando la concentración del sulfato de sodio es elevada, obteniendo entre 60 MPa y 65 MPa.

Se puede explicar que la incorporación de materiales puzolánicos a sistemas compuestos por CAC puede incorporar sílice a dichos sistemas, y así contribuir a la formación de Stratlinguita (C_2ASH_8), una fase que aporta mucha estabilidad, tal a como se muestran en las siguientes reacciones:



Utilizando el mismo activador ácido e Hidróxido de Sodio (NaOH 8M) en compósitos binarios de CAC y escoria de alto horno (EAH) y diatomita (roca natural) (20CAC/80puzolana) se reportan resultados por (Arbi, Palomo, & Fernández-Jiménez, 2013) obteniendo al segundo día de curado, producto de reacción en forma de gel cementicio, precipitado con fases cristalinas como la Ettringita, la fase U $[4(CaO)0.9(Al_2O_3)1.1(SO_3)0.5Na_2O.16H_2O]$ fase observada por primera vez por Dosch y zur Strassen en 1967] y Bayerite $Al(OH)_3$ cuando se activa con Na_2SO_4 , y la fase Katoita $[Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}]$ donde $x=1.5 - 3$] activándolo con Hidróxido de Sodio. La EAH reacciona formando tanto un gel C-A-S-H como hidratos cúbicos (C_3AH_6), un indicativo que al segundo día de curado los hidratos metaestables se han transformado en hidratos

estables. La reactividad de ambas puzolanas es atribuida a las condiciones de alta alcalinidad, dando resistencias finales que rondan los 23 MPa.

Sin el uso de un activador alcalino (Kirca & Yaman, 2013) también reportan la formación de Stratlingita (C_2ASH_8) en lugar de hidratos de aluminato de calcio (C-A-H), obstaculizando las reacciones de conversión no deseadas en especímenes a base de CAC y EAH a diferentes regímenes de curado, siendo la EAH el compuesto de mayor composición, o sea un alto contenido de sílice. Los resultados correspondiente a curado de 20° C por 28 días muestran resistencia de 85.6 MPa a temperaturas menores de 40°C, a mayores tiempos y temperaturas de curado la resistencia se ve reducida. Comparado con una mezcla pura de CAC, donde a diferentes temperaturas de curado se obtienen resistencias de 20-30 MPa.

5.7.3 Activación Alcalina de las CBCA

5.7.3.1 Variables que influyen en la Reactividad de las CBCA

- **Temperatura de Calcinación de la Ceniza**

Investigaciones realizadas sobre CBCA, muestran que estas están compuestas por cuarzos de compuestos cristalinos, pero de diferente morfología; en algunos se puede identificar Cristobalita (SiO_2), y en otros Caolinita [$Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4$] y Gibbsita $Al(OH)_3$, dependiendo del origen de las cenizas y la temperatura a la cual fueron calcinadas. (Frias, Ernesto, & Savastano, 2011), reportan que CBCA industriales calcinadas en calderas a aproximadamente 800°C muestran bajas reactividad puzolánica, en comparación con aquellas obtenidas bajo condiciones de temperaturas controladas (10°C/min). La presencia de Cristobalita está asociada con la alta temperatura de calcinación.

- **Tamaño de la Partícula (Características Químicas)**

En la morfología inicial de las partículas de CBCA suelen prevalecer amplias superficies ásperas de aspecto esponjoso, lo que indica su alta porosidad. Cuando ésta es sometida a molienda, el aspecto prevalece pero en tamaños más reducidos. La literatura reporta que partículas esponjosas están asociadas con fragmentos de carbón parcialmente quemados como resultado de una combustión incompleta. La CBCA se quema a una temperatura de 600-800 °C, y el aspecto esponjoso o poroso se obtiene porque ésta no llega a su punto de fusión (combustión), por lo que las partículas porosas absorben el agua utilizada para la mezcla del concreto, lo que reduce la funcionalidad del concreto (Chusilp & Chai, 2009), comparado con concretos mezclados con partículas de forma esféricas, como el caso de la CV.



Cuando la CBCA es sometida a tratamiento de molienda, no solamente se aumenta su área superficial sino que además aumenta la demanda agua cuando es utilizada como compósito de morteros y concretos de cemento Portland (CP). Dicho comportamiento contrasta con las observadas por (Chagas & Dias Toledo, 2009) y (Chusilp & Chai, 2009) quienes obtienen los mejores valores de resistencia a la compresión de 56 MPa a los 28 días con 20% de sustitución, y 40 MPa con el mismo tiempo de curado y porcentaje de sustitución, este último utilizando un tamaño de partícula de CBCA de 10 μ m.

El tamaño de partículas de las CBCA puede llegar a ser cuatro veces más fina que las del cemento Portland (CP) cuando se muele y se obtiene un material de tamaño de partícula de 5.4 μ m. Incorporar CBCA ultra fina como reemplazo de por lo menos 20% en peso en concretos de alto rendimiento han resultado en cambios no medibles en cuanto a cambios de resistencia a la compresión (Chagas & Dias Toledo, 2009); sin embargo, se logra modificar y mejorar la reología (aumento de la viscosidad plástica) y la resistencia a la penetración de iones cloruro.

En general, es evidente que los valores del índice de actividad puzolánica de las CBCA aumenta cuando su área superficial aumenta y su tamaño de partícula disminuye (75% es el mínimo valor que la ASTM C 618-05 define para clasificar un material como puzolana). Se cree que las pequeñas partículas de CBCA rellenan los huecos o espacios de aire en la estructura del concreto, dando un efecto de empaquetado, por lo que se produce un material más denso (Chusilp & Chai, 2009). Por último, el rango óptimo de reemplazo de CBCA en concretos oscila entre el 10% - 20% en peso, un porcentaje mayor requerirá el uso de plastificantes para mantener una buena trabajabilidad en el material.

- **Mecanismos de Reacción de las CBCA activado químicamente y posibles productos de reacción**

En este apartado se encuentra poca información acerca de la cinética de las reacciones que se dan tanto en el fraguado como en el endurecimiento que las CBCA podrían tener al ser activada alcalinamente.

Investigaciones de cementos activados alcalinamente con nuevas formulaciones que incorporen CBCA como material geopolimérico es inexistente, por lo tanto, de llegar a formarse, en la presente investigación se realizara la primera detección de productos de reacción formados, bajo las condiciones de ensayo propuesta.

VI. METODOLOGÍA

6.1 MATERIALES

A continuación se detallan los materiales empleados, con su correspondiente caracterización química, para la formulación del geopolímero propuesto.

6.1.1 Cenizas de Bagazo de Caña de Azúcar (CBCA)

Se utilizó CBCA proveniente del Ingenio azucarero Monte Rosa, ubicada en la ciudad de Chinandega, Nicaragua. Debido al alto contenido de humedad, fueron previamente secadas en horno a 90°C por 24 horas. Posteriormente la CBCA se molió en un molino de atrición, en lotes de 25 kg de bolas de acero por 1 kg de material, por un periodo de 5 minutos por lote.

La composición química de las CBCA, detallada en la Tabla 6.1.1 se obtuvo por análisis de Fluorescencia de Rayos X (FRX). Para el análisis se tomó 1 gramo de muestra la cual se hizo pasar por un tamiz, malla No. 100, se sellaron en bolsas de plástico y luego se analizaron por FRX por método semicuantitativo con dispersión de longitud de onda, para la cual se utilizó un equipo marca BRUKER modelo S4 PIONNER, con fuente de excitación de 4 kW y la interpretación de los datos se realizó utilizando el software SPECTRA plus.

Tabla 6.1.1. Composición Química de CBCA.

Oxido	SiO ₂	PPI*	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	MgO	TiO ₂	SO ₃	Na ₂ O
% peso	58.49	11.49	10.31	5.69	5.15	4.836	1.65	0.760	0.63	0.563	0.20

*pérdidas por ignición

Los resultados por FRX mostrados en la Tabla 6.1.1 indican que la composición química de la CBCA contiene principalmente SiO₂, Fe₂O₃ y Al₂O₃, y otros compuestos como K₂O, CaO y P₂O₅ en menor porcentaje.

Para la identificación de las fases presentes en las cenizas, se hizo uso de difractogramas por Rayos X. En la Figura 6.1.1 se presentan patrones de DRX de la CBCA utilizada. La curva *a* representa la ceniza tal cual proviene del ingenio, mientras que la curva *b* representa la CBCA sometida a molienda.

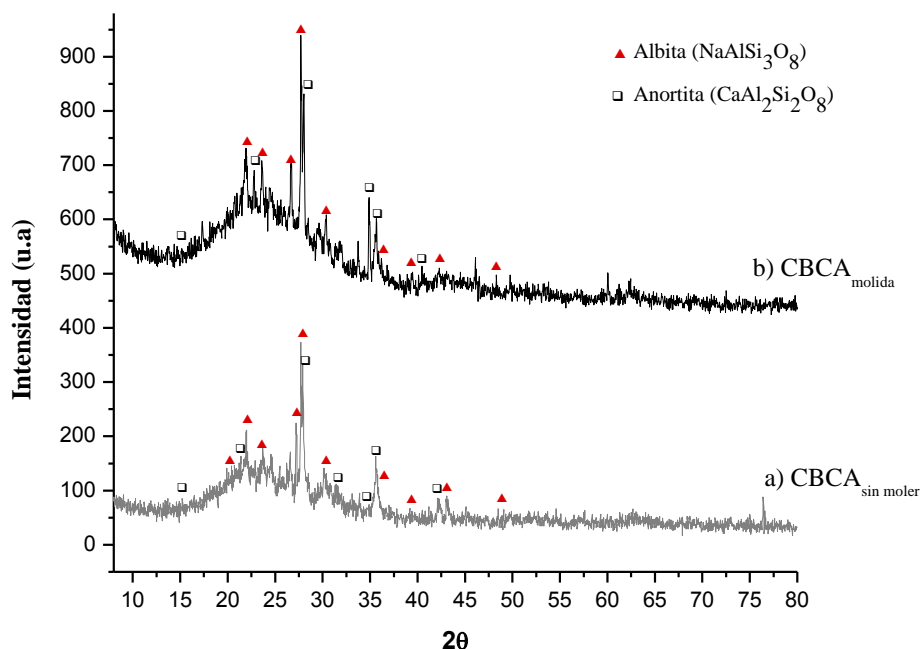


Figura 6.1.1. Difractograma de DRX de: a) CBCA Sin Moler y b) CBCA Molida.

En ambos patrones de difracción puede notarse que la CBCA es altamente amorfa, además se observa la presencia de diferentes fases cristalinas. Tanto la CBCA no molida como la sometida a molienda presentaron las fases cristalinas Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). La diferencia entre ambas muestras radica en que el halo amorfo de la ceniza cruda se encuentra entre 18° y 38° en el ángulo 2θ , pero ésta se desplaza hacia los valores de 15° a 40° 2θ cuando la CBCA es sometida a molienda. La razón de dicho comportamiento puede significar un cambio en la estructura de la CBCA.

En la Figura 6.1.2 se muestra la fotomicrografía perteneciente a la CBCA molida, obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). La morfología de la CBCA es predominante y altamente heterogénea. Sus partículas muestran ser muy diversas e irregulares; es predominantemente porosa y se encuentran partículas cristalinas irregulares, esféricas porosas, y cristales bicolores.

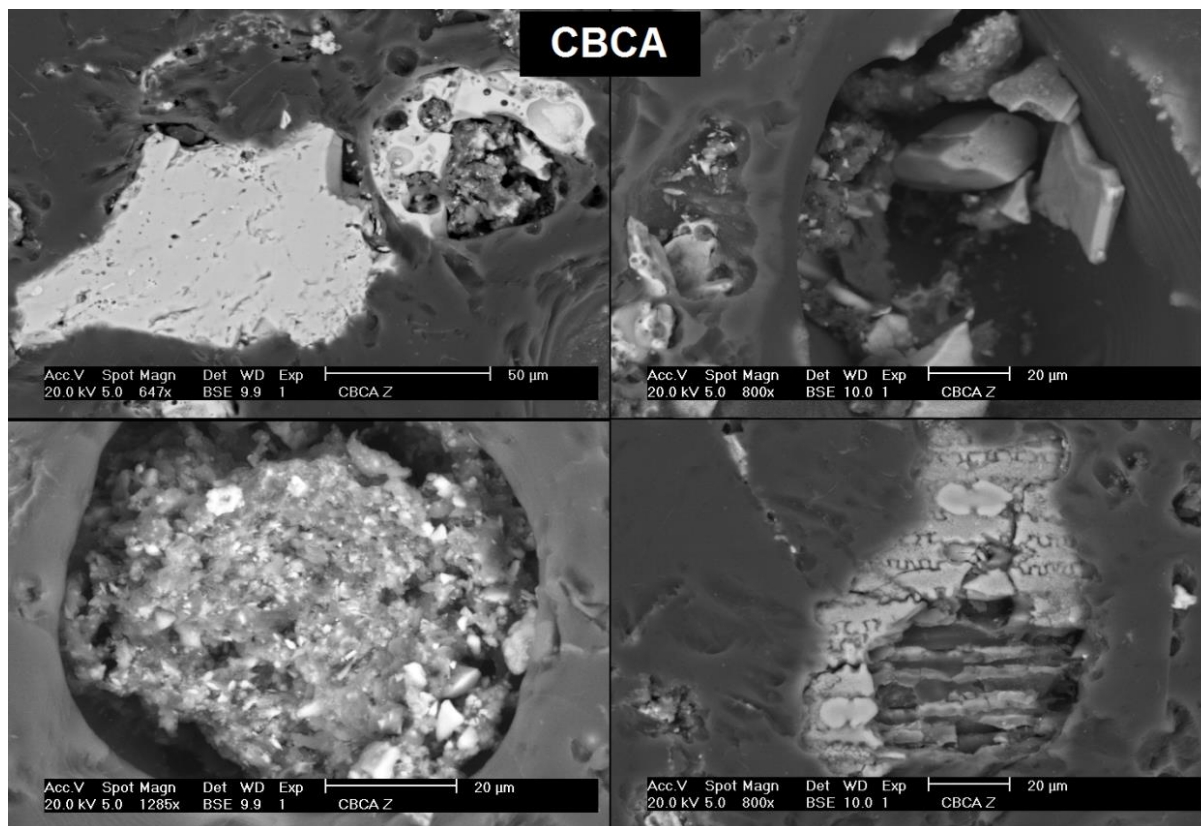


Figura 6.1.2. Micrografía de la CBCA Molida Sin Reaccionar.

La distribución de tamaños de los sólidos juega también un papel crítico en el comportamiento del material a formular. Se presentan a continuación dos análisis de distribución de tamaño de partícula de la CBCA a través de la Figura 6.1.3: una perteneciente a la CBCA a como es recibida del Ingenio y otra de la CBCA sometida a molienda. Esto se llevó a cabo mediante la aplicación de Difracción de Rayos Laser en el equipo Coulter modelo LS230.

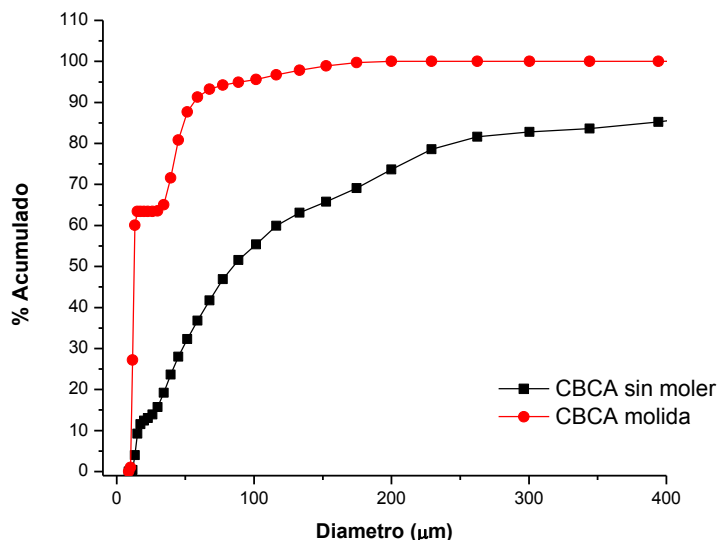


Figura 6.1.3. Distribución de Tamaño de Partículas de la CBCA Sin moler y la CBCA Molida.

El tamaño de partícula promedio obtenido fue de $88.66\mu\text{m}$ para un 40% de la ceniza sin moler tal a como se muestra en la Figura 6.1.3, y $12.71\mu\text{m}$ para más del 60% de la ceniza molida. Es decir, un mayor número de partículas de ceniza tienen el mismo tamaño cuando la ceniza es sometida a molienda. Se puede apreciar que el tamaño de la CBCA disminuye considerablemente cuando es sometida a tratamiento mecánico de molienda, esperando un aumento en el área superficial del material. Un porcentaje de 50% de las partículas de CBCA redujeron su tamaño de $90\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$ luego del proceso de molienda, lo que puede mejorar la reactividad del mismo ante el ataque los agentes activantes propuestos.

6.1.2 Cemento de Aluminato de Calcio (CAC) como Fuente de Alúmina y Calcio.

Se utilizó el conglomerante hidráulico comercial, marca POSSEHL, de composición química suministrada por el proveedor. También se corroboraron dichas composiciones en porcentajes de óxidos por el método de Fluorescencia de Rayos X (FRX), composición mostrada en la Tabla 6.1.2. Dicho método confirma la presencia de CaO y Al_2O_3 en mayor cantidad en el CAC.

Tabla 6.1.2. Composición Química del CAC.

Oxido	% peso del proveedor	% peso por FRX
CaO	37-39	48.62
Al ₂ O ₃	50-52	36.19
SiO ₂	3-5	4.38
Fe ₂ O ₃	1-3	3.93
TiO ₂	-	3.21
PPI	-	2.55
Otros Óxidos	0-1	1.06

Se obtuvieron resultados mineralógicos del CAC por análisis de DRX. En la Figura 6.1.4 se muestra el patrón de DRX, en la cual se denota solamente la presencia de fases cristalinas como la Gehlenita $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)$, Aluminato de Calcio Mayenita C_{12}A_7 $((\text{CaO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7)$ y finalmente Aluminato Monocálcico CA $(\text{CaAl}_2\text{O}_4)$, el principal componente del CAC.

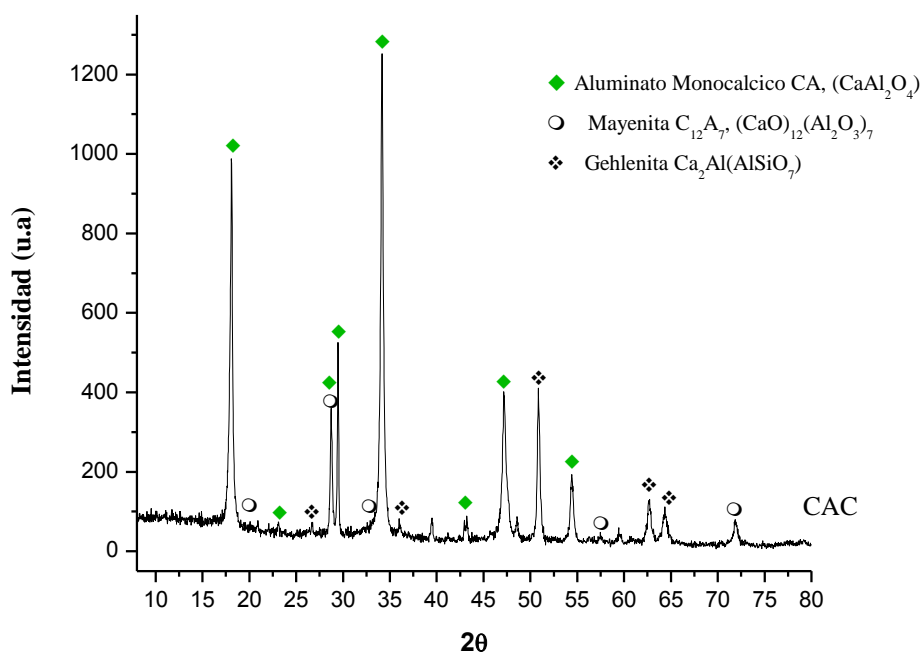


Figura 6.1.4. Difractograma de DRX de la CAC.

Se presentan también los análisis de distribución de partícula del CAC, mediante uso de Difracción de Rayos Laser, mostrado en la Figura 6.1.5. El tamaño de partícula promedio obtenido fue de 10.25µm.

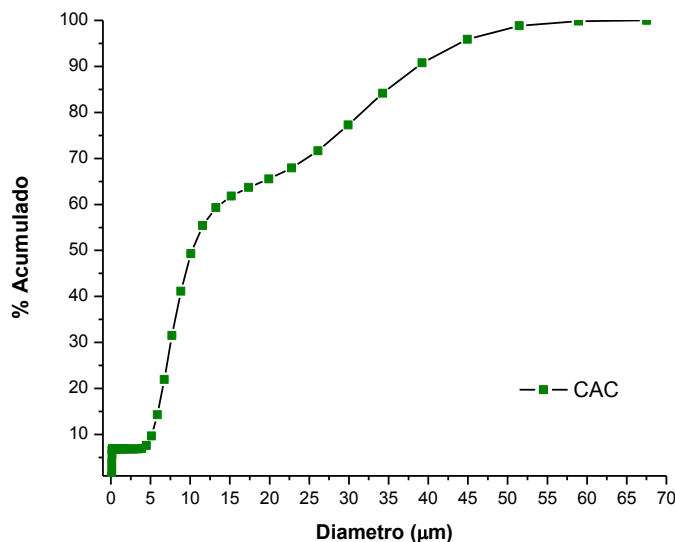


Figura 6.1.5. Distribución de Tamaño de Partícula del CAC.

Se puede comparar el tamaño de partículas de los dos polvos que formarán el cementante, el tamaño de partículas de ambos es similar, por lo que se puede esperar una reactividad de magnitud similar por ambas partes.

6.1.3 Activadores Alcalinos

- **Silicato de Sodio ($\text{Na}_2\text{O SiO}_2$)**

Para la activación de las CBCA se utilizó solución alcalina de Silicato de Sodio (SS) grado industrial, provisto con un módulo de sílice de 2.01. Este módulo indica la relación en peso $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$. Si los % de estos compuestos varían, también varía el módulo de sílice (M_{SS}).

Tabla 6.1.3. Composición Química de Silicato de Sodio.

Compuesto	H_2O	Na_2O	SiO_2
% peso	55.80	14.70	29.50

- **Hidróxido de Sodio (NaOH).**

Como segundo componente de la solución activadora, se utilizó Hidróxido de Sodio (NH) en estado sólido en forma de lentejas.

Tabla 6.1.4. Composición Química del Hidróxido de Sodio.

Compuesto	H ₂ O	Na ₂ O
% peso	77.49	22.51

Para los experimentos, el objetivo fue aumentar el porcentaje en peso de Na₂O agregado al ligante, por lo cual el modulo debió bajar a valores menores a 2.01, modificando la relación SiO₂/Na₂O. Esto fue logrado agregando Hidróxido de Sodio a la solución de Silicato de Sodio.

6.1.4 Agua de Mezclado

Para la elaboración de las diferentes pastas y morteros se utilizó agua destilada. El uso de otro tipo de agua puede traer consigo la presencia de impurezas orgánicas o sales inorgánicas que afectan considerablemente el tiempo de fraguado inicial del cemento y el deterioro gradual del mortero.

6.1.5 Agregado Fino: Arena de Sílice

Se utilizó arena de sílice normal estandarizada, para uso en ensayos de cementos hidráulicos, con especificaciones bajo la Norma ASTM C-778. Las propiedades típicas de la arena y su composición química se muestran en la Tabla 6.1.5 y Tabla 6.1.6, respectivamente.

Tabla 6.1.5. Propiedades Típicas de la Arena de Sílice.

Características	
Color	Blanca
Forma del grano	redonda
Dureza	7 mohs
Punto de fusión	3100 F
Mineral	cuarzo
pH	7
Gravedad específica	2.65

Tabla 6.1.6. Composición Química de la Arena de Sílice obtenida por FRX.

Oxido	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PPI
% peso	99.7	0.02	0.06	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.1

6.2 MÉTODO

6.2.1 Variables de Estudio

Se fabricaron 16 pastas y morteros geopoliméricos base CBCA-CAC, en moldes de 1 pulgada de arista según las especificaciones de la norma NMX-C-085-ONNCCE-2002 (NMX-1).

A partir de la Tabla 6.2.1, se nombran las variables propuestas en términos de factores y niveles para lograr los objetivos perseguidos: comportamiento mecánico y formación de las diferentes fases y productos de reacción de pastas y morteros geopoliméricos.

Tabla 6.2.1. Variables de Estudio Sobre el Sistema Geopolimérico CBCA-CAC.

CBCA-CAC utilizando activadores alcalinos NH y SS				
Factores	Niveles			
	1	2	3	4
%CAC	5	10	15	14
%Na₂O	8	10	12	14
M_{SS}	0	0.5	1	1.5
TC (°C)	20	40		

Donde:

NH y SS componen la solución activadora, compuesta por Hidróxido de Sodio (NaOH) y Silicato de Sodio (Na₂O SiO₂).

%CAC: Porcentaje en peso del Cemento de Aluminato de Calcio en la mezcla cementante.

%Na₂O: Porcentaje en peso de álcalis aportado por la solución activadora sobre el peso total de cementante.

M_{SS}: Módulo de Sílice de la solución activadora, presentado por la relación SiO₂/Na₂O.

TC (°C): Temperatura de Curado.

6.2.2 Arreglo Experimental

Se recurrió al método de Diseño de Experimentos de Taguchi, para determinar el número de veces apropiadas y confiables para repetir el experimento. Con este método se tomaron en cuenta todas las variables que presumiblemente afectan los resultados de resistencia a la compresión de los morteros de las diferentes formulaciones.



Para la determinación de las formulaciones se utilizó el software Minitab 16, se aplicó el método de Taguchi y se obtuvo el arreglo experimental con niveles mixtos para el estudio de las pastas formadas por cemento base CBCA-CAC y los activadores alcalinos NH y SS, todos a diferentes concentraciones de peso. La Tabla 6.2.2 muestra el resultado del arreglo experimental de 16 combinaciones (L_{16}).

Tabla 6.2.2. Arreglo experimental L_{16} para los Sistemas Geopoliméricos CBCA-CAC.

Formulación	%CAC	%CBCA	%Na ₂ O	Modulo SS	Temperatura de Curado (C)
PA1	5	95	8	0	20
PA2	5	95	10	0.5	20
PA3	5	95	12	1	40
PA4	5	95	14	1.5	40
PA5	10	90	8	0.5	40
PA6	10	90	10	0	40
PA7	10	90	12	1.5	20
PA8	10	90	14	1	20
PA9	15	85	8	1	20
PA10	15	85	10	1.5	20
PA11	15	85	12	0	40
PA12	15	85	14	0.5	40
PA13	20	80	8	1.5	40
PA14	20	80	10	1	40
PA15	20	80	12	0.5	20
PA16	20	80	14	0	20

Como puede observarse, el % Na₂O representa la cantidad de álcalis aportado por los activadores alcalinos, por lo cual el módulo de SS sufre modificación, esto se logró con la adición de NH a diferentes concentraciones. La relación agua/ligante (a/l) se fijó en 0.5, esta se recomienda como la más adecuada para el fraguado de mezclas puzolánica de CBCA y CP. Sin embargo, en los ensayos se hizo un ajuste a la relación a/l, ya que la CBCA demandaba agua adicional. En la Tabla 6.2.3 se muestra que cada formulación respondió de distinta manera ante este requerimiento.

Tabla 6.2.3. Ajuste de H₂O en el Arreglo Experimental para los Sistemas de Pastas Geopoliméricas CBCA-CAC.

Formulación	%CAC	%CBCA	%Na ₂ O	Modulo SS	Temperatura de Curado (C)	Relación a/l inicial	Relación a/l ajustada
PA1	5	95	8	0	20	0.5	0.7
PA2	5	95	10	0.5	20	0.5	0.7
PA3	5	95	12	1	40	0.5	0.65
PA4	5	95	14	1.5	40	0.5	0.5
PA5	10	90	8	0.5	40	0.5	0.7
PA6	10	90	10	0	40	0.5	0.7
PA7	10	90	12	1.5	20	0.5	0.55
PA8	10	90	14	1	20	0.5	0.55
PA9	15	85	8	1	20	0.5	0.7
PA10	15	85	10	1.5	20	0.5	0.6
PA11	15	85	12	0	40	0.5	0.75
PA12	15	85	14	0.5	40	0.5	0.7
PA13	20	80	8	1.5	40	0.5	0.7
PA14	20	80	10	1	40	0.5	0.7
PA15	20	80	12	0.5	20	0.5	0.7
PA16	20	80	14	0	20	0.5	0.7

6.2.3 Desarrollo Experimental

6.2.3.1 Primera Etapa

6.2.3.1.1 Elaboración de Sistemas de Pastas Geopoliméricas de CBCA-CAC

Las pastas fueron preparadas bajo el procedimiento que establece la norma NMX-C-085-ONNCCE-2002 (NMX-1). La preparación de las pastas se realizó mezclando el peso necesario de los polvos de CBCA y CAC. Se adicionó luego la solución activadora, utilizando la relación agua/ligante requerida en cada caso.

Los activadores alcalinos se disolvieron en la cantidad de agua necesaria, se disolvieron en un vaso de precipitado por un periodo de 4 minutos con un agitador magnético.

Para el mezclado de las pastas se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

Se colocó la olla y la paleta perfectamente limpias y secas en la mezcladora. Se vertieron los materiales necesarios para la cantidad estipulada de mezcla en la olla y se mezclaron ejecutando la operación en la siguiente forma:

- Se vertió el agua necesaria dentro de la olla.
- Se agregó el cemento y se dejó por 30 segundos con el fin de que este absorbiera



el agua.

- c) Se puso en marcha la mezcladora a velocidad baja durante 30 segundos ($140\text{rpm} \pm 5$).
- d) Se detuvo la mezcladora y con la espátula se desprendió rápidamente hacia abajo toda la pasta que se haya adherido a las paredes de la olla. Esta operación no tomó más de 15 segundos.
- e) Se volvió a poner en marcha la mezcladora en la velocidad alta ($285\text{rpm} \pm 10$) y se mezcló la pasta durante 1 minuto.

El pesado de los polvos se realizó en una balanza con una capacidad de 20 kg con resolución de 5 g. El mezclado de agua y ligante se llevó a cabo en una mezcladora de paletas marca Hobart, modelo A200 con movimiento planetario durante 6 minutos, o hasta obtener un material consistente y trabajable. Una vez cumplido el tiempo de mezclado el material se vació en moldes cúbicos, previamente engrasados, de nylacero de 2.5cm por lado de arista, estos se vibraron durante 60 segundos con el fin de eliminar el aire atrapado en la muestra. Los moldes se cubrieron con plástico y paños húmedos para evitar la evaporación de agua, y finalmente se colocaron en las cámaras isotérmicas a 20°C ó 40°C durante un periodo de 24 horas. Una vez cumplido ese tiempo, se desmoldaron los cubos y se depositaron en contenedores de plástico los cuales se colocaron en las cámaras isotérmicas a las temperaturas antes mencionadas para empezar los periodos de curado a 1, 3, 7, 14, y 28 días.

6.2.3.1.2 Elaboración de Sistemas de morteros geopoliméricos de CBCA-CAC

De igual manera se fabricaron 16 morteros geopoliméricos base CBCA-CAC y arena de sílice. Los morteros se elaboraron siguiendo el mismo diseño de experimentos de la Tabla 6.2.3, utilizando una relación inicial de arena/ligante (are/l) 3:1, preparadas bajo el procedimiento que establece la norma NMX-C-085-ONNCCE-2002 (NMX-1).

Se tomaron 3 muestras representativas por formulación y se midió la resistencia a la compresión correspondiente a los fechas 1, 3, 7, 14, 28 de curado. De cada día de curado se obtuvo un promedio para indicar un único valor de resistencia mecánica a la compresión (RMC).

El procedimiento para el mezclado de los morteros fue el mismo descrito en las pastas, salvo por la adición del agregado fino en las formulaciones. Primeramente se determinó la absorción de agua del agregado fino, que en este caso fue arena de sílice, esto se hizo siguiendo el procedimiento que marca la norma NMX-C-164-ONNCCE-2002 (NMX-2). Antes del agregado de los polvos, se agregó la arena previamente humedecida al 10%, mezclando el material por 6 minutos más.

Los moldes con los morteros se sometieron a vibrado durante 60 segundos. Para eliminar las burbujas de aire que pudieran quedar atrapadas en la mezcla, luego se cubrieron con

plástico y paños húmedos para evitar pérdidas de humedad por evaporación, y se colocaron en las cámaras de curado a 20°C y 40°C, durante un periodo de 1, 3, 7, 14, y 28 días, hasta someter cada mortero a pruebas de resistencia mecánica a la compresión.

6.2.3.2 Segunda Etapa

6.2.3.2.1 Elaboración de pastas y morteros geopoliméricos CBCA-CAC en forma de pastillas

Morteros

Se elaboraron morteros en forma de pastillas a partir de las formulaciones de CBCA-CAC de la Etapa I. Se eligieron 2 formulaciones de un mismo M_{ss} pero con aporte variable de álcalis.

Tabla 6.2.4. Formulaciones de los Morteros en forma de pastillas de CBCA-CAC.

Formulación	% CAC	% CBCA	% Na ₂ O	M_{ss}
Mo-PA2	5	95	10	0.5
Mo-PA12	15	85	14	0.5

La elaboración de los morteros en forma de pastilla fue una técnica adicional de la experimentación, las condiciones de ensayo fueron modificadas con el fin de obtener mayor información y resultados de algunas de las formulaciones estudiadas en la primera etapa. Dichas condiciones se muestran en la Tabla 6.2.5. Al cambiar la temperatura de curado, la carga aplicada en la elaboración de las pastillas y la arena que forma parte de los morteros, se pudo comparar con los resultados de RMC obtenidos en los morteros de la primera etapa. El objetivo fue establecer variables que favorecieran la ganancia de RMC en los morteros.

Este método de Pastillas no es un Método Estandarizado, es un método propuesto en esta tesis, por iniciativa del Laboratorio de Cementos de CINVESTAV.

Tabla 6.2.5. Condiciones de Ensayo para los Morteros de pastillas de CBCA-CAC.

Relación are/l	Temperatura de curado (°C)	Tiempo de Curado	Carga aplicada (kg/cm ³)
4:1	100 ó 200	2 h	330
4:1	100 ó 200	2 h	330

Los morteros se prepararon con arena de sílice para ensayos OTTAWA previamente molida durante 1.5 horas a 17.5 rpm en un molino de bolas rotado sobre rodillos. La arena molida se hizo pasar por la malla No. 50, y el resultado obtenido se expuso a secado a

una temperatura de 200°C por un periodo de 2 horas. El objetivo de la molienda fue el aumento del área superficial de la arena, en búsqueda de un mayor grado de reacción entre ésta y el ligante.

Para la obtención de las pastillas se realizó el mezclado convencional empleado en la primera etapa utilizando el material calculado. Luego se vertió la mezcla de mortero en un dado de acero inoxidable en forma de disco de 4cm de diámetro para obtener una pastilla de un mínimo de 10mm de alto.

Se aplicó una carga de 330 kg/cm³ al material vertido en el disco en una prensa hidráulica, esta prueba tomó un máximo de 1min. El resultado final fue un mortero en forma de pastilla. Estas se emplastaron, y cada una de las formulaciones se curaron a temperaturas de 100°C ó 200°C por un periodo de 2 horas, finalmente se secaron a vacío por 24 horas. Pasado este tiempo se cortó cada pastilla en cubitos pequeños, obteniendo 3 muestras por pastilla. Dichas muestras se sometieron a ensayos de RMC.

Pastas

Posterior a los valores de RMC de las muestras de morteros en forma de pastilla, se elaboraron pastas de 200g correspondientes a las formulaciones de dichos morteros para su posterior análisis en Técnicas de caracterización (RMC, DRX, MEB y EDS). Las formulaciones seleccionadas fueron PA-2 y PA-12, más dos formulaciones correspondientes a los morteros de la primera etapa curados a 20°C ó 40°C de menor y mayor valor en resultados de RMC.

En total se analizaron 4 sistemas a dos temperaturas (100°C ó 200°C) los cuales se señalan en la Tabla 6.2.6.

Tabla 6.2.6. Formulaciones para las Pastas en forma de pastillas de CBCA-CAC.

Formulación	% CAC	% Na ₂ O	M _{ss}
PA-2	5	10	0.5
PA-12	15	14	0.5
PA-6 (mayor RMC)	10	10	0
PA-8 (menor RMC)	10	14	1

Tabla 6.2.7. Condiciones de Ensayo para las Pastas de pastillas de CBCA-CAC.

Relación a/l	Temperatura de curado (°C)	Tiempo de Curado	Carga aplicada (kg/cm ³)
0.4	100 ó 200	2 h	330
0.4	100 ó 200	2 h	330



6.2.3.2.2 Determinación de Densidad de Pastas y Morteros

La densidad (ρ) es el cociente de la masa (m) y el volumen (v) de un sólido.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (\text{Ecuación 6.1})$$

Para determinar la densidad de las pastas y morteros en forma de pastilla se utilizó el kit para balanzas METLER TOLEDO, el cual se basa según el Principio de Arquímedes, que establece que todo cuerpo sólido sumergido en un fluido presenta una pérdida aparente de peso igual a la del fluido que desplaza. La densidad ρ de un sólido se determina con ayuda de un líquido cuya densidad ρ_0 sea conocida (agua) como líquido auxiliar. Se pesa el sólido en el aire (A) y después dentro del líquido auxiliar (B).

La densidad puede calcularse a partir del siguiente pesaje:

$$\rho = \frac{A}{A - B}(\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad (\text{Ecuación 6.2})$$

Y su volumen a partir de:

$$v = \alpha \frac{A - B}{(\rho_0 - \rho_L)} \quad (\text{Ecuación 6.3})$$

ρ = densidad de la muestra

A= peso de la muestra en el aire

B= peso de la muestra dentro del líquido auxiliar

V= volumen de la muestra

ρ_0 = densidad del agua

ρ_L = densidad del aire (0.0012 g/cm³)

α = factor de corrección del peso (0.99985), a fin de tener en cuenta el empuje de Arquímedes de la pesa de ajuste.

Se llenó el vaso con líquido auxiliar (agua) con una cantidad que haga que la muestra quede por al menos 1cm sumergido de la superficie del líquido, seguidamente se suspendió el soporte universal para sólidos del soporte. Se cerraron las puertas de la balanza y se taró, luego se colocó el sólido en el receptor de carga del soporte. Se anotó el dato de pesaje mostrado en la balanza (A). Luego se procedió al pesaje de la muestra en el líquido similar al procedimiento anterior, el dato obtenido es el pesaje dentro del líquido mostrado en la balanza (B). Finalmente se calculó la densidad de las muestras.



6.2.4 Técnicas de Caracterización (CINVESTAV – Unidad Saltillo)

El conocimiento de la granulometría de las materias primas a utilizar posee gran importancia debido a su relación directa con las propiedades que se obtendrán en los análisis posteriores, y con ello establecer un empleo determinado.

Primeramente se caracterizaron la CBCA y el CAC mediante las pruebas de DRX, FRX y PSD, esto con la finalidad de obtener las características propias de cada una de las materias primas. Luego a las pastas y morteros obtenidos se les aplicaron pruebas de RMC, DRX, MEB y EDS.

La CBCA fue caracterizada dos veces por FRX, una muestra fue la proveniente del proceso industrial (sin moler), secado a 90 °C por 24 horas, sin ningún tratamiento químico, la otra muestra fue la retenida por tamizado en la malla No.100, la cual se molió a una velocidad de 4 rpm en un molino de atrición, también sin ningún tratamiento térmico. La doble caracterización tuvo como objetivo verificar posibles cambios en la composición mineralógica de la CBCA.

A continuación se detallan los análisis y acondicionamiento de las muestras por los diferentes métodos de caracterización empleados.

6.2.4.1 Resistencia Mecánica a la Compresión (RMC)

El ensayo de resistencia a la compresión mide el esfuerzo máximo que puede soportar un material bajo una carga de aplastamiento. Consiste en someter un cubo a una carga hasta provocar su falla y determinar su resistencia. Este parámetro se puede ver afectado por factores de las partículas como la forma, tamaño y distribución; así como por condiciones de mezclado y curado, edad de la muestra, forma de ensayo, y sobre todo de la estructura de los poros y las relaciones de agua-ligante empleadas.

Método morteros:

Para las mediciones de RMC se empleó una máquina de ensayos universales electromecánica marca MTS modelo Qtest Elite 100, con una capacidad de carga de 100 kN a una velocidad de carga constante de 0.03 mm/s. Se ensayaron 3 cubos por sistema, a 1, 3, 7, 14, 28 días y finalmente a 2 horas, tomando como valor representativo el promedio de los mismos a cada tiempo de curado.

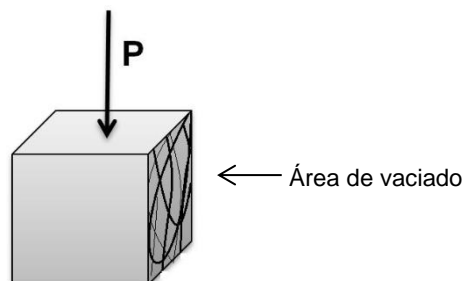


Figura 6.2.1. Aplicación Correcta de la Carga para Ensayos de RMC.

Se midieron las dimensiones de alto, ancho y largo de las superficies de los cubos con un vernier, con precisión de 0.01mm. La carga se aplicó en caras diferentes a las de colado, tal como se representa de la Figura 6.2.1, y los resultados que se reportan pertenecen a las unidades de MPa. Luego de los ensayos de los cubos, se tomaron muestras representativas para su análisis por MEB.

6.2.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda de alrededor de 1 \AA (10^{-10} m), que es aproximadamente el mismo tamaño de un átomo. Se producen en esa porción del espectro electromagnético, entre los rayos gamma y la radiación ultravioleta. La Difracción de rayos X ha sido utilizada para investigar la estructura cristalina a nivel atómico de los materiales cristalinos y la determinación de su estructura. Cada sólido cristalino tiene su patrón de polvo único característico de rayos X, que puede ser utilizado como una "huella dactilar" para su identificación. Una vez que el material ha sido identificado, la cristalografía de rayos X puede ser utilizada para determinar su estructura, es decir, cómo los átomos de vienen juntos en el estado cristalino y su respectivo ángulo y distancia interatómica.

Para la aplicación de esta técnica se coloca una muestra en polvo del material en un soporte, la radiación de rayos X es emitida por cobre, cuya característica de longitud de onda para la radiación K es $= 1,5418 \text{ \AA}$. Cuando el haz incidente golpea la muestra de polvo, la difracción ocurre en cada posible orientación de 2θ . El haz difractado puede ser detectado mediante el uso de un detector móvil que está conectado a un registrador de gráficos. El contador se pone a escanear a través de un rango de valores 2θ a una velocidad angular constante. Rutinariamente, una gama 2θ de 5 a 70° es suficiente para cubrir la parte más útil del patrón de polvo. La velocidad de exploración del contador suele ser 2° min^{-1} y, por lo tanto, se necesitan unos 30 minutos para obtener un rastreo.

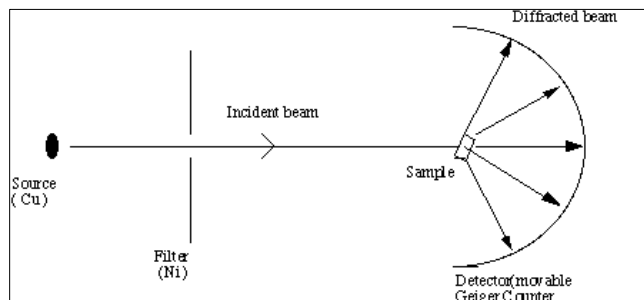


Figura 6.2.2. Esquema de un Difractómetro de Polvo de Rayos X.

La difracción de rayos X viene regida por la Ley de Bragg, descrita por la ecuación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Ecuación 6.4})$$

n es un número entero

λ es la longitud de onda de los rayos X

d es la distancia entre los planos de la red cristalina

θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Al final, los datos se analizan para el ángulo de reflexión para calcular el espacio interatómico (valor d en unidades Angstrom 10^{-8} cm). La intensidad (I) se mide para distinguir las diversas distancias d y los resultados se comparan con una tabla de datos para identificar posibles coincidencias.

Método Materias Primas:

Se llevaron a análisis 3 gr de muestras de las materias primas (CBCA y CAC), estas primeramente se hicieron pasar por el tamiz, malla No. 100 donde se obtienen partículas de tamaño de 0.149 mm, se sellaron en bolsas de plástico y luego se analizaron por DRX en el equipo Phillips modelo D-Expert 3040, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$, voltaje de excitación de 40 Kv e intensidad de corriente de 30mA. Las condiciones de operación fueron rango de barrido entre $5-70^\circ$ (2θ), paso de 0.03° (2θ), y tiempo de incidencia 3 segundos por paso.

Método Pastas:

Para identificar las fases presentes resultantes de las reacciones de hidratación se analizaron muestras curadas a 1, 3, 7, 14, 28 días y finalmente a 2 horas, de los sistemas estudiados a las diferentes temperaturas de curado, por DRX en el equipo Phillips modelo D-Expert 3040, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$, voltaje de excitación de 40 Kv e intensidad de corriente de 30mA. Las condiciones de operación fueron entre $10-80$ grados 2θ ,



0.03°/paso, 3 seg/paso. Los fragmentos de las muestras ensayadas, previo al análisis, fueron sumergidos en metanol durante un tiempo mínimo de 24 horas, posteriormente secados durante el mismo tiempo en una cámara de vacío VWR Model 1430-2 a 35°C con el fin de detener las reacciones de hidratación. Finalmente se sometieron a un proceso de molienda hasta obtener un tamaño de partícula menor de 150 μm (malla No. 140). Esta técnica se utilizó con el propósito de evaluar el efecto de las variables de estudio sobre los posibles productos de hidratación/reacción de las pastas de CBCA-CAC activadas con NH y SS a diferentes tiempos de curado.

6.2.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos. Esta utiliza un haz de electrones dirigido hacia la superficie de la muestra para generar, por interacción con la superficie de la misma, una señal (que puede ser de electrones secundarios, electrones retrodispersados o de Rayos X), la cual posteriormente es empleada para formar una imagen, o para efectuar un análisis químico (cualitativo o cuantitativo).

Con el MEB se puede formar la imagen de los detalles más profundos de la superficie de la muestra, dando una impresión muy real de la tridimensionalidad. Por lo tanto, el MEB puede ser extraordinariamente útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de una muestra.

La calidad de la imagen dependerá de la capacidad que tenga una muestra para emitir electrones secundarios, electrones retrodispersados o rayos X característicos. Para un tipo de señal dado, si una región de la muestra emite una señal de mayor intensidad con respecto a otra zona del mismo espécimen, las imágenes correspondientes a ambas regiones mostraran diferencias en contraste. Consecuentemente, una de las zonas se verá más brillante (la que emita una señal más intensa) y la otra zona se verá más oscura (la que emita una señal de menor intensidad). Este efecto es precisamente un requerimiento esencial para la obtención de imágenes en el MEB. Con el fin de obtener una imagen en el MEB se debe tener alguna variación en la señal proveniente de diferentes puntos de la superficie de la muestra.

Método pastas:

El análisis por microscopia electrónica de barrido se realizó con la finalidad de observar la microestructura de las muestras seleccionadas, curadas a 1, 3, 7, 14, 28 días y finalmente a 2 horas, a diferentes temperaturas de curado, así como de sus posibles productos de hidratación/reacción.

Las muestras fueron montadas en resina epóxica, una vez fraguada la resina, se sometieron a desbaste utilizando una sucesión de lijas de carburo de silicio de 180, 250, 320, 400, 600, 800, 1000 y 1200 μm , luego, las muestras fueron pulidas sobre un paño de terciopelo con pasta de diamante de 3 y 1.25 y 1/4 μm , utilizando metanol como lubricante, y finalmente estas fueron recubiertas con grafito en una evaporadora JEE 400JEOL. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido marca Phillips modelo XL30ESEM, con accesorio EDAX Modelo Falcon. Las imágenes de las microestructuras se obtuvieron en modo de electrones retrodispersados (ERD) a magnitudes de 250x, 500x, 1000x, 1500x 2000x y 2500x, con un spot size de 4-5 y distancia de trabajo de 9.8-10 mm. Adicionalmente se usó la técnica Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS) para obtener análisis puntuales en diferentes zonas de las microestructuras en un tiempo de análisis de 50s.

En las imágenes por electrones retrodispersados se maximiza el contraste composicional y minimiza el de contraste topográfico. Las fases pueden distinguirse por su tono de gris, la intensidad de los electrones retrodispersados y por ende la intensidad de brillo en la imagen dependen del número atómico promedio de la materia que compone la zona. La intensidad se expresa por el coeficiente de retrodispersión:

$$\eta = \sum C_i \eta_i \quad (\text{Ecuación 6.5})$$

$$\eta = -0.0254 + 0.016 Z_i - 1.86 \times 10^{-4} Z_i^2 + 8.3 \times 10^{-7} Z_i^3 \quad (\text{Ecuación 6.6})$$

Para un voltaje de aceleración de 20kV, donde la sumatoria es para elementos y C_i es la fracción masa de un elemento que tiene el número atómico Z .

Para una composición típica:

$$\eta_{\text{alita}} = 0.171 \quad \eta_{\text{belita}} = 0.167 \quad \eta_{\text{aluminato cúbico}} = 0.168 \quad \eta_{\text{ferrita}} = 0.178$$

La belita y el aluminato son difíciles de distinguir, sin embargo es posible hacerlo ayudado por la morfología de los granos. En promedio se realizaron entre 25-30 análisis puntuales para cada zona analizada.

VII.RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este apartado se presentan los resultados de los ensayos de RMC aplicados a los morteros cúbicos correspondientes al diseño experimental L_{16} propuesto (Etapa I). En la segunda etapa se presentan los resultados de cuatro formulaciones de pastas y morteros en forma de pastillas preparadas bajo condiciones especiales de ensayo, descritas en la sección 6.2.3.2, a las cuales se les fueron aplicadas las diferentes técnicas de caracterización, RMC, DRX, MEB y EDS.

7.1 Primera Etapa

7.1.1 Resistencia Mecánica a la Compresión (RMC) de morteros cúbicos.

En este apartado se presentan resultados de RMC de morteros formulados con CBCA y CAC, empleando NH y SS como agentes activantes, más arena de sílice como agregado fino, estos fueron curados a 20°C ó 40°C por 1, 3, 7, 14, y 28 días, y un último tratamiento a 100°C por 1 día.

En las Tabla 7.1.1 y Tabla 7.1.2 se agrupan los resultados en función de la temperatura de curado empleada, a 20°C, 40°C y luego a 100°C.

Tabla 7.1.1. Resistencia Mecánica a la Compresión de Morteros curados a 20°C y 100°C.

Formulación	Resistencia Mecánica a la Compresión (MPa)					100°C
	1 día	3 día	7 día	14 día	28 día	1 día
Mo-PA1	0.05	0.03	0.32	0.38	0.48	1.56
Mo-PA2	0.11	0.02	0.12	0.13	0.11	0.33
Mo-PA7	0.11	0.04	0.11	0.17	0.37	1.02
Mo-PA8	0.13	0.02	0.13	0.14	0.10	0.47
Mo-PA9	0.12	0.12	0.12	0.13	0.13	0.53
Mo-PA10	0.12	0.11	0.12	0.12	0.11	0.68
Mo-PA15	0.7	0.21	0.33	0.33	0.28	0.42
Mo-PA16	0.7	0.14	0.24	0.24	0.21	0.88

Tabla 7.1.2. Resistencia Mecánica a la Compresión de Morteros curados a 40°C y 100°C.

Formulación	Resistencia Mecánica a la Compresión (MPa)					100°C
	1 día	3 día	7 día	14 día	28 día	1 día
Mo-PA3	0.07	0.14	0.12	0.17	0.23	2.08
Mo-PA4	0.07	0.12	0.12	0.19	0.20	2.03
Mo-PA5	0.10	0.12	0.12	0.21	0.14	1.12
Mo-PA6	0.23	0.34	0.53	0.57	0.65	1.68
Mo-PA11	0.18	0.12	0.22	0.32	0.36	0.96
Mo-PA12	0.16	0.14	0.18	0.27	0.16	1.16
Mo-PA13	0.13	0.13	0.13	0.16	0.19	1.13
Mo-PA14	0.12	0.12	0.12	0.16	0.14	1.11

Se observó que el desarrollo de RMC de los sistemas elaborados con CBCA y CAC fue despreciable entre 1 y 28 días de curado, los valores reportados fueron menores a 1 MPa. Solo con el incremento de la temperatura a 100°C por 1 día de curado, se lograron 2 MPa.

Uno de los problemas presentados en la elaboración de los morteros con CBCA fue la alta demanda de agua para lograr una mezcla trabajable. El Laboratorio de análisis químico del Cinvestav reportó que la CBCA molida tuvo 47.75% por pérdidas de ignición (PPI), tal como lo muestra la Tabla 7.1.3, indicando altos niveles de carbón aún no calcinado presente en la CBCA.

Tabla 7.1.3. Reporte de Análisis Químico de la CBCA.

Resultado									
SrO	0.034 %	MnO	0.121 %	Na2O	0.150 %	Cl	0.250 %	TiO2	0.321 %
MgO	0.584 %	SO3	1.130 %	P2O5	1.480 %	Al2O3	2.940 %	K2O	3.602 %
CaO	3.951 %	Fe2O3	10.580 %	SiO2	27.110 %	PPI	47.750 %		

Se ha sugerido (Chandara & Sakai, 2010) que la presencia de dichas concentraciones de carbono (>10%) resulta en el incremento de agua requerida, ya que ésta es absorbida por las partículas de carbón. En consecuencia, se obtuvieron morteros porosos, el tiempo de fraguado fue lento para ciertas formulaciones, y estos a su vez desarrollaron bajas RMC.

A como se describe en la Tabla 6.2.3 de la sección 6.2.2, las formulaciones que tuvieron mayor demanda de agua fueron aquellas activadas con M_{SS} bajo, en especial las de $M_{SS}=0$, requiriendo 40% extra de agua, llegando hasta una relación a/l de 0.7. En cambio, aquellas con $1 \leq M_{SS} \leq 1.5$ no sobrepasaron un 30% de agua extra.

Los sistemas curados a 40°C desarrollaron RMC superiores a los sistemas curados a 20°C. Sin embargo se observó que no todos los sistemas con una menor cantidad de

agua presentaron las mayores resistencias. El sistema que logró la mayor RMC a los 28 días fue Mo-PA6 con 0.65 MPa, donde se utilizó un 40% extra de agua para su formulación; mientras que los sistemas con la menor RMC al mismo tiempo de curado fueron Mo-PA8 y Mo-PA10, ambos de consistencia débil (Figura 7.1.1), con 0.10 MPa y 0.11 MPa respectivamente. En estos últimos, se utilizó un 10% y 20% extra de agua, por lo que no se les puede atribuir las bajas resistencias a los morteros a un mayor % de agua extra utilizada en su preparación.



Figura 7.1.1. Formulación Mo-Pa8 (10%CAC/90%CBCA, 14%Na₂O, M_{SS}=1) al día 1 de curado.

Por otro lado, es importante observar que en Mo-PA6 se utilizó un M_{SS}=0 y 10%Na₂O, aportando un mayor % de Na₂O a la formulación, Mo-PA8 y Mo-PA10 utilizaron M_{SS} de 1 y 1.5, y %Na₂O de 14 y 10 respectivamente. La RMC de los morteros se vio favorecida empleando un bajo M_{SS} y %Na₂O mayor a 10.

Las variaciones de aumento y descenso en las resistencias pueden ser atribuidas a la existencia de poros dentro de la estructura, como puede comprobarse en las micrografías de las pastas analizadas por MEB presentadas en la sección 7.2.4. La naturaleza porosa de las CBCA hace que la estructura dentro de los morteros sea débil y por lo tanto presentar baja RMC.

Las 4 formulaciones con las mayores RMC son las mostradas en la Tabla 7.1.4:

Tabla 7.1.4. Morteros con los Mejores Desempeños de RMC de la Etapa I.

Formulación	% CAC	%CBCA	% Na ₂ O	M _{SS}	% Na ₂ O	M _{SS}
Mo-PA1	5	95	9	0	20	0.48
Mo-PA6	10	90	10	0	40	0.65
Mo-PA7	10	90	12	1.5	20	0.37
Mo-PA11	15	85	12	0	40	0.36

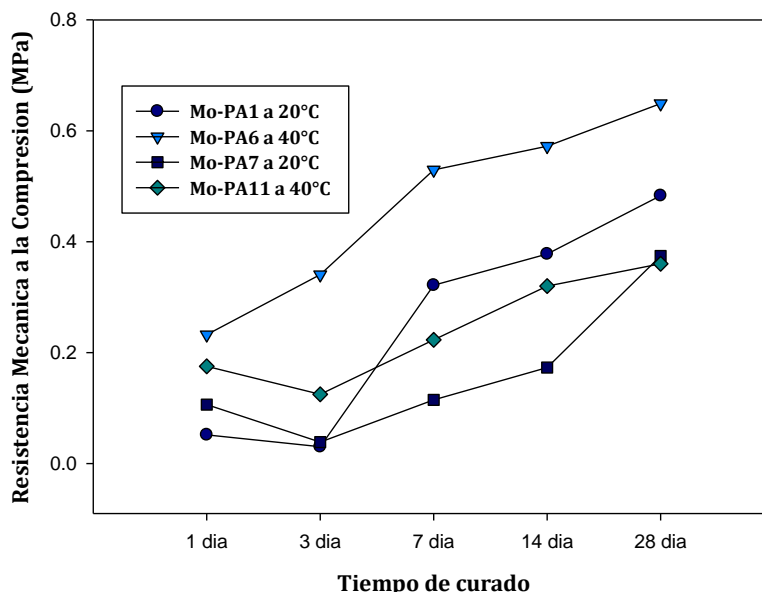


Figura 7.1.2. Morteros con los Mejores Desarrollos de RMC curados a 28 días.

(Chusilp & Chai, 2009) recomiendan rangos adecuados de reemplazo de CBCA como puzolana, la cual se encuentra entre un 10% - 20% en peso para obtener valores óptimos de RMC (40 MPa a 28 días), en este rango de valores las CBCA ayudan a rellenar los huecos y espacios de aire en la estructura del concreto.

El presente estudio pretendió verificar el desempeño de la CBCA como material geopolimérico, y no como puzolana; sin embargo, se observa que a las condiciones de ensayo empleada, el geopolímero propuesto presenta valores de RMC menores a 1 MPa, el ataque de la solución activadora no fue suficiente para la formación de productos de reacción, y las temperaturas de curado no favorecieron la disolución de la estructura de la CBCA con el CAC. El empleo de condiciones de ensayo especiales, como cambio de la compacidad de la muestra y cambio en la temperatura de curado, influye de manera favorable sobre el geopolímero en estudio.

7.2 Segunda Etapa

7.2.1 Densidad de pastas y morteros CBCA-CAC en forma de pastilla

Conocer la densidad de las pastas y morteros ayuda a entender el comportamiento mecánico que puede tener el geopolímero en ensayos de RMC. Además brinda información de posibles empleos del material y de su comportamiento frente a ambientes agresivos.

Se determinó la densidad de las pastas y morteros geopoliméricos. Los datos son mostrados en la Tabla 7.2.1.

Tabla 7.2.1. Densidad de Pastas y Morteros Geopoliméricos CBCA-CAC.

Formulación Pastas y Morteros	Temperatura de curado (°C)/2h	ρ solido (g/cm ³)
PA-2	100	1.798
	200	1.916
PA-12	200	1.732
	200	1.745
PA-6	100	1.646
	200	1.777
PA-8	100	1.753
	200	1.690
Mo-PA2	100	2.291
	200	2.308
Mo-PA12	100	2.306
	200	2.362

La densidad en las pastas osciló en el rango de $1.6 \leq \rho \leq 1.9$, en cambio los morteros tuvieron densidad entre $2.2 \leq \rho \leq 2.3$, esto fue de esperarse debido a la incorporación de arena a la mezcla. Se observó, tanto en pastas como en morteros, que la densidad es mayor en aquellas muestras curadas a 200°C.

7.2.2 Resistencia Mecánica a la Compresión (RMC) de pastas y morteros CBCA-CAC en forma de pastilla

Morteros

La Figura 7.2.1 muestra una fotografía de las pastillas obtenidas. Lo primero que se observó fue que mantuvieron su integridad estructural al sacarlas del dado. A la salida del curado mantuvieron su forma y dimensiones sin deformación, y durante el corte para obtener las probetas para ensayos mecánicos, no mostraron desmoronamiento. Por otro lado mostraron dureza superficial, tal que no se raspaban con facilidad; en general mostraron buena apariencia física. Estas fueron cortadas en cubos pequeños y los valores de RMC obtenidos se muestran en la Tabla 7.2.2.

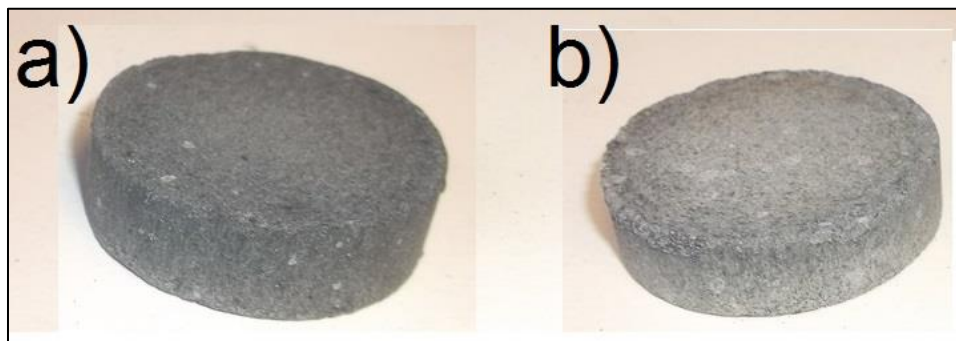


Figura 7.2.1. Morteros en forma de pastilla. Formulación: a) Mo-PA2 b) Mo-PA12 a 100°C por dos horas.

Se seleccionó la formulación de dos morteros (Mo-PA2 y MoPA12) ambas activadas al 10%Na₂O y M_{SS}=0.5, y se procesaron bajo condiciones de ensayo diferente, los resultados se muestran en la Tabla 7.2.2.

Tabla 7.2.2. Resultados de RMC de Morteros CBCA-CAC en forma de pastilla.

Formulación	Resistencia Mecánica a la Compresión (MPa)	
	100°C/2h	200°C/2h
Mo-PA2	11.36	6.35
Mo-PA12	11.65	7.47

Puede observarse en la Tabla 7.2.2 que la aplicación de carga y de elevadas temperaturas de curado aumentó notablemente la RMC de las formulaciones en comparación con los morteros de la Etapa I (sección 7.1.1) en los que se utilizó 20°C y 40°C. Existe un límite de temperatura que favorece el ataque del activador alcalino sobre la estructura de las CBCA y el CAC. A 200°C se observó un menor desarrollo de RMC que a 100°C, esto puede deberse a que la mayor temperatura puede promover la formación de una capa de productos de reacción densa alrededor de las partículas, que podría estar limitando la interacción de éstas con la solución activante; adicionalmente, pudo haber evaporación de agua necesaria para las reacciones.

Pastas

Adicionalmente se procesaron 4 formulaciones de pastas y se analizó RMC en probetas con forma de pastilla. Dos formulaciones corresponden a las formulaciones de los morteros de la Tabla 7.2.2, y otras dos fueron elegidas según el mayor y menor valor de RMC obtenidos en los morteros de la Etapa I, MoPA-6 y MoPA-8 respectivamente.

La Figura 7.2.2 y Figura 7.2.3 muestran las fotografías de las probetas curadas a 100°C y 200°C. Las pastas curadas a 100°C eran predominantemente de color gris claro, la formulación PA-8 presentó manchas blancas en su superficie, correspondiente a partículas de CAC. Por otro lado, las pastas curadas a 200°C fueron de color negro, en estas se notaron fisuras y grietas alrededor de su circunferencia y manchas blancas sobre su superficie.

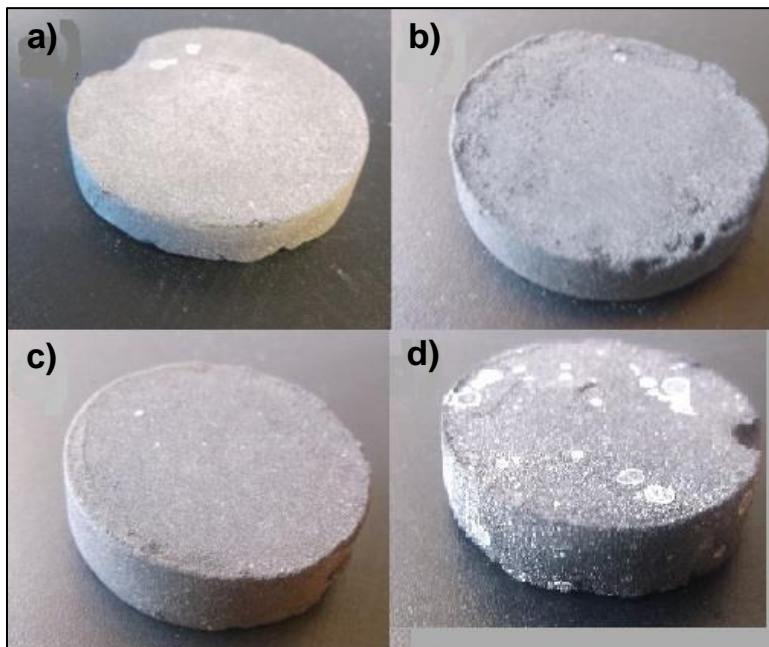


Figura 7.2.2. Pastas en forma de pastilla. Formulación: a) PA-2 b) PA-12 c) PA-6 d) PA-8 curados a 100°C por dos horas.

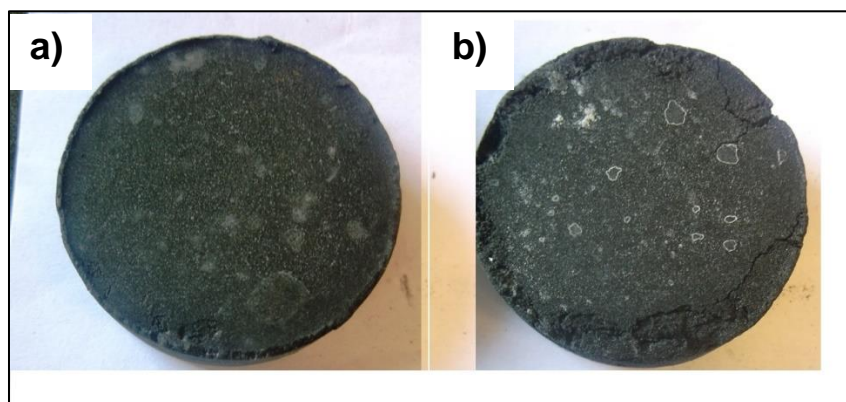


Figura 7.2.3. Pastas en forma de pastilla. Formulación: a) PA-6 b) PA-8 curados a 200°C por dos horas.

Al leer los datos reportados en la Tabla 7.2.3, puede comprobarse que las formulaciones de las pastas al igual que los morteros, responden de mejor manera a ensayos de RMC aplicando tratamientos térmicos no mayor de 100°C. Es necesario notar que la formulación PA-6 (10%CAC/90%CBCA, 10%Na₂O y M_{SS}=0) presentó mejores resultados de RMC curado a 200°C con 11.43 MPa; sin embargo, este valor es menor que la resistencia alcanzada por otras pastas después del curado a 100°C.

Tabla 7.2.3. Resultados de RMC de los Morteros en forma de pastilla de CBCA-CAC.

Formulación	Resistencia Mecánica a la Compresión (MPa)	
	100°C/2h	200°C/2h
PA-2	11.00	5.60
PA-12	20.00	5.10
PA-6	6.13	11.43
PA-8	8.00	7.70

El sistema con el mejor valor de RMC es el sistema PA-12 con 15%CAC/85%CBCA, activada con 14%Na₂O y M_{SS}=0.5, curado a una temperatura de 100°C por 2 horas, con un valor de 20 MPa. Puede suponerse la formación de productos de reacción debido al desarrollo de propiedades mecánicas, hecho que se comprueba mediante análisis de la muestra por DRX y MEB en la sección 7.2.4 (pág. 54).

Por otro lado, en PA-8 (10%CAC/90%CBCA, 14%Na₂O y M_{SS}=1), el aumento en la concentración de Na₂O no favoreció el desarrollo de RMC, y las condiciones de curado no influyeron en la disolución de las materias primas en el medio alcalino, en ambas temperaturas, las RMC se mantuvieron bajas, en el rango de 7-8 MPa. Esto fue de suponer, ya que las pastillas obtenidas presentaban grietas que mostraban lo débil del material, en especial aquella curada a 200°C.

En la sección 7.1.1 se mencionó que la cantidad de agua agregada a las formulaciones no determinaba la fragilidad o resistencia del material, y tuvo poca influencia en el desarrollo de RMC; sin embargo en esta Segunda Etapa puede observarse que la relación a/l utilizada de 0.4 influyó de manera positiva, dando la conclusión que utilizando una baja relación de agua/ligante se obtiene un mejor desarrollo de RMC, hecho que también se le atribuye a la aplicación de una carga externa que compacta el material.

Los resultados indicaron que diferentes formulaciones disminuyeron sus valores de RMC cuando alcanzaron temperaturas de curado de 200°C. Hasta el momento no existe una razón de dicho comportamiento. Una razón soportada es la naturaleza porosa de la CBCA, quizás las posibles fases formadas sean estables a rangos de temperatura de 100°C, y que posiblemente estas sean inestables a mayores temperaturas, causando daño en la estructura del geopolímero, provocando así disminución en la RMC del material. La evaporación de moléculas de agua a 200°C también pudo haber sido motivo

de dichos resultados.

Otro aporte de dichos ensayos indicaron que el comportamiento mecánico fue variable en función de la sílice soluble presente en la solución activadora, un $M_{SS} < 0.5$ actúa de manera positiva en los geopolímeros base CBCA-CAC, y que la concentración adecuada de Na_2O prevalece en 14%, dicha concentración es suficiente para lograr disolver la CBCA y obtener productos de reacción. Estos hechos se comprobarán en las secciones siguientes.

Los resultados de resistencia mecánica a la compresión de las formulaciones correspondientes a la Etapa I (menores a 1 MPa) mostraron que estas no fueron activadas bajo el empleo de las condiciones de ensayo propuestas, por lo que se optó en no darle seguimiento mediante las técnicas de caracterización.

7.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Mediante la técnica de Difracción de Rayos X se identificaron las fases presentes en las pastas de las formulaciones seleccionadas en la Etapa II, así como información de la evolución de sus posibles reacciones de hidratación. Se presentan los análisis comparativos de los patrones de DRX de las pastas curadas a las dos temperaturas, con el patrón de la CBCA sin tratamiento térmico como referencia.

Para corroborar la formación de productos de reacción del tipo C-S-H, los reportes indican que los picos más relevantes se encuentran a $7.63-7.7$, $29.01-30.07$, $31.67-32.24$, $38.96-39.20$, $42.22-44.45$ y $49.49-50^\circ 2\theta$ (Escalante-García, Fernández, Gorokhovsky, Fraire, & Mendoza-Suarez, 2003), (Mette, Mette, & Lise, 2011).

También se mencionan las posiciones de los picos de los principales compuestos de las fases anhidras e hidratadas del CAC (Chinchón & Sanjuán, 2008), en CA: 19 , 30 , 35.5 , 37 , $47^\circ 2\theta$; en CAH_{10} : 15.5 , 12.5 , 25 , 35 , $39.5^\circ 2\theta$; en C_2AH_8 : 18.5 , 16.5 , 25 , 31 , 33.5 , 35 , 37.5 , 40 , 42.5 , 54.5 , $58^\circ 2\theta$; en C_3AH_6 : 17 , 20 , 26.5 , 28.5 , 32 , 39.5 , 44.5 , $55^\circ 2\theta$ y en AH_3 : 18.5 , 20.5 , 36.5 , 40 , 42 , $44^\circ 2\theta$.

Sistema PA-2 a $100^\circ C$ y $200^\circ C$

En la Figura 7.2.4 se observan los patrones de difracción del sistema PA-2 con 5% CAC, 95% CBCA activado con 10% Na_2O y $M_{SS}=0.5$ y la CBCA sin activar. La CBCA presenta un halo amorfo entre $15-30^\circ 2\theta$, en cambio en la formulación PA-2 se observa un halo amorfo entre 20° y 30° en 2θ , indicando que la fase amorfa de la CBCA participó en reacciones químicas. En ambas temperaturas de curado desaparece la fase cristalina Albita ($NaAlSi_3O_8$), pero se conserva la fase Anortita ($CaAl_2Si_2O_8$).

La disminución en la intensidad de los picos en ambas muestras puede significar el inicio de reacciones de descomposición de la Albita, para la formación de productos de reacción de naturaleza amorfa. Se descarta la formación de picos correspondientes al C-S-H.

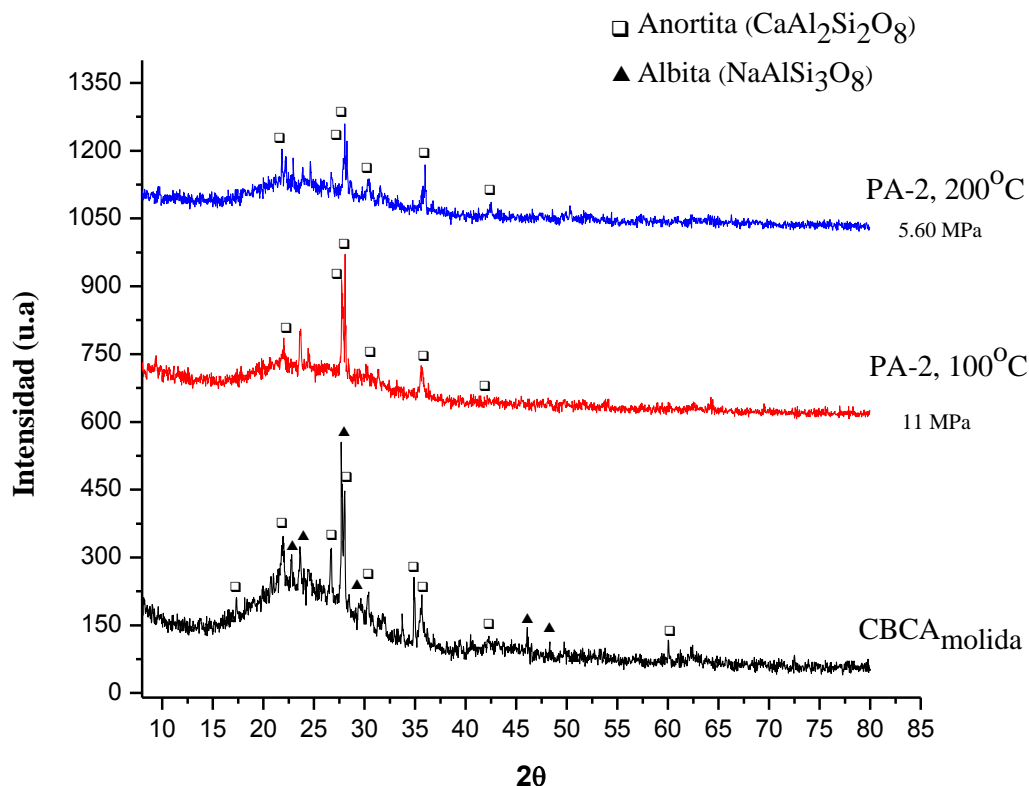


Figura 7.2.4. Patrones de DRX correspondientes a la pasta PA-2 (5% CAC/95% CBCA, 10% Na₂O y M_{ss}=0.5) curada a 100°C y 200°C.

Sistema PA-12 a 100°C y 200°C

Los patrones DRX de este sistema fueron similares a los patrones del sistema PA-2, sin embargo, a diferencia de este último, PA-12 con 15% CAC, 85% CBCA, activado con 14% Na₂O y M_{ss}=0.5, curada a 100°C manifiesta sus patrones a una mayor intensidad que la misma pasta curada a 200°C. Dicho comportamiento se logra apreciar mejor observando el difractograma de la Figura 7.2.5. El halo amorfo se desplaza y disminuye entre valores de 20-35° 2θ, esto puede significar que la CBCA está reaccionando con el CAC a través de la disolución en el medio alcalino, y que ésta participa en la formación de nuevas fases.

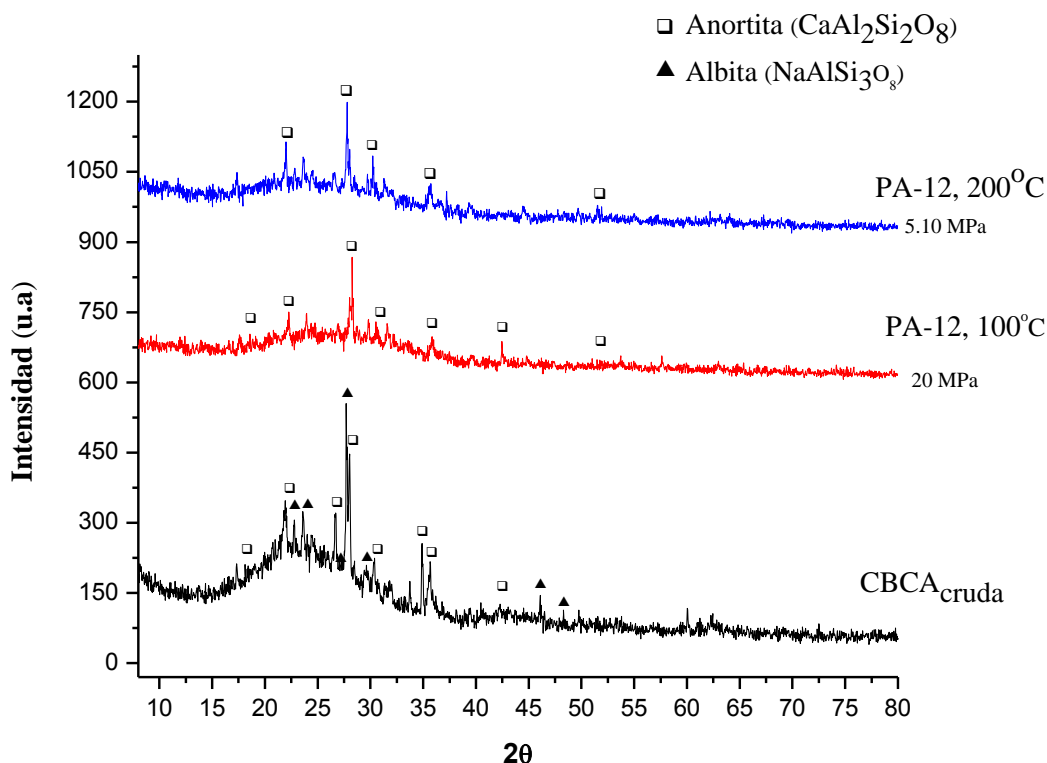


Figura 7.2.5. Patrones de DRX correspondientes a la pasta PA-12 (15%CAC/85%CBCA, 14% Na_2O y $M_{ss}=0.5$) curada a 100°C y 200°C.

Esta formulación, curada a 100°C, fue la que desarrolló la más alta RMC luego de 2 horas, con un valor de 20 MPa. Las condiciones de preparación y curado no fueron suficientes para atacar la fase cristalina Anortita, presente en la CBCA. Se descarta la formación de picos correspondientes al C-S-H.

Sistema PA-6 a 100°C y 200°C

A como se observa en la Figura 7.2.6, dicha formulación, con 10%CAC/90%CBCA, activada con 10% Na_2O y $M_{ss}=0$, manifestó sus patrones a la misma intensidad a ambas temperaturas de curado. No hubo disminución o aumento apreciable de la intensidad de los picos, el halo amorfo se observa entre 15-35° 2θ ; Sin embargo, este sistema en particular fue el único que presentó mejor comportamiento de RMC a un curado de 200°C, con 11.43 Mpa, por encima de 6.13 MPa correspondiente a la misma pasta curada a 100°C. Se descarta la formación de picos correspondientes al gel C-S-H.

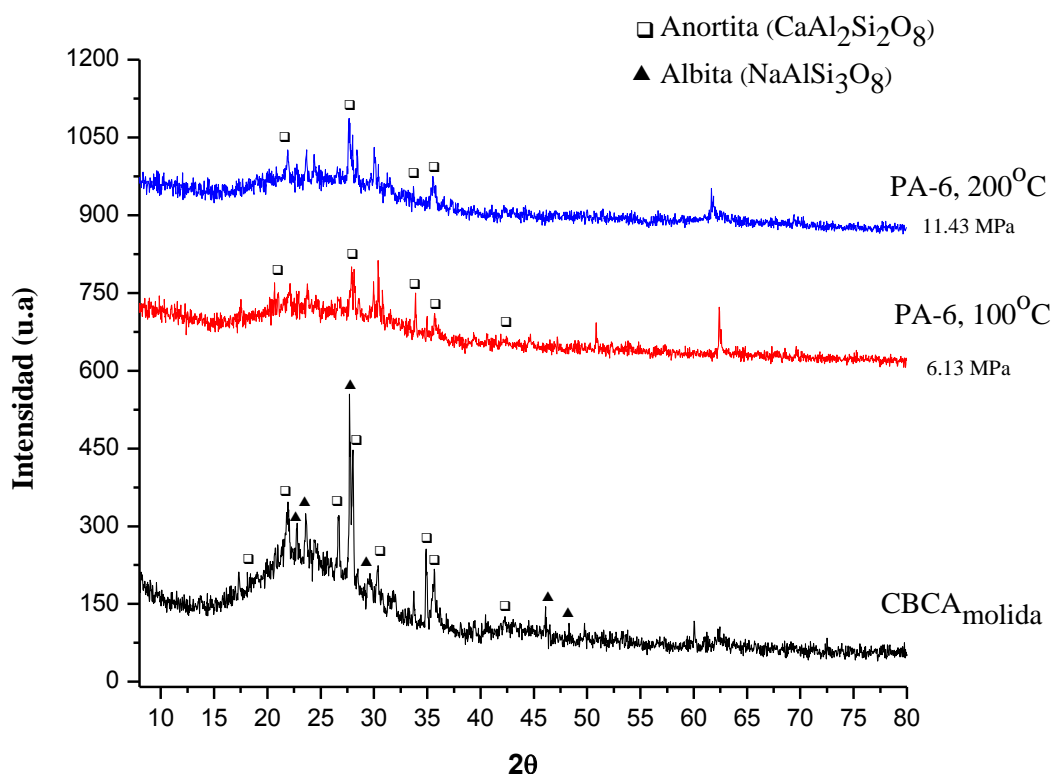


Figura 7.2.6. Patrones de DRX correspondientes a la pasta PA-6 (10%CAC/90%CBCA, 10% Na_2O y $M_{SS}=0$) curada a 100°C y 200°C.

Sistema PA-8 a 100°C y 200°C

El sistema PA-8 con 10%CAC/90%CBCA fue activada con 14% Na_2O y $M_{SS}=1$. El difractograma de la Figura 7.2.7, muestra que los patrones para este sistema presentan una disminución muy apreciable y menos pronunciado del halo amorfo, encontrándose entre 18-38° 2θ. A ambas temperaturas de curado, dicha formulación desarrolló RMC sin cambio apreciable, de 7-8 MPa para ambas pastas.

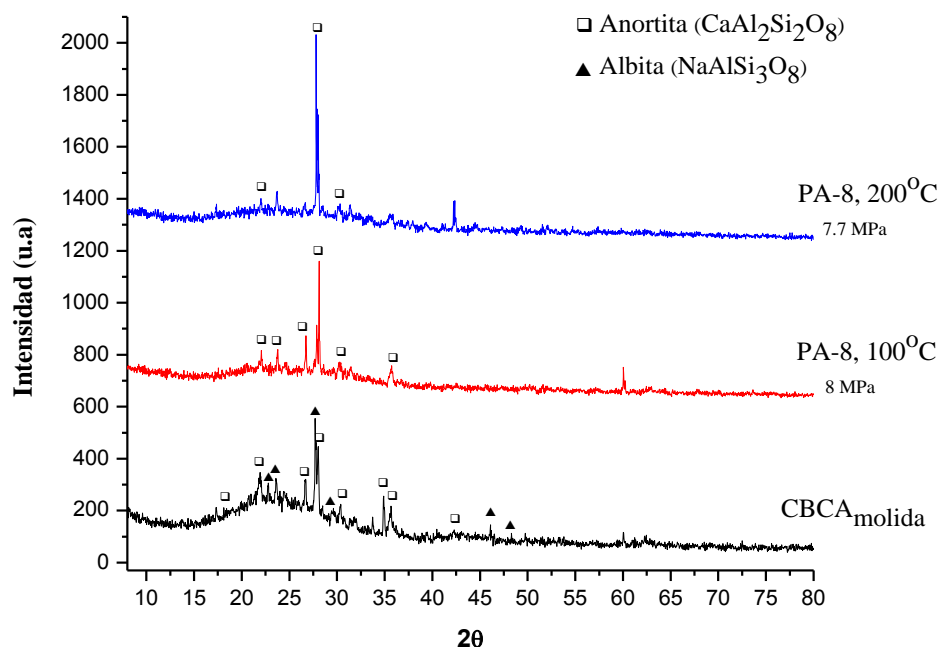


Figura 7.2.7. Patrones de DRX correspondientes a la pasta PA-8 (10% CAC/90% CBCA, 14% Na_2O y $\text{Mss}=1$) curada a 100°C y 200°C.

En la Figura 7.2.7 puede observarse que la intensidad del patrón correspondiente a esta pasta, difiere de los demás sistemas. La intensidad (u.a) de los picos de los sistemas anteriores es baja, pues no sobrepasa los 380. Sin embargo; para este sistema a ambas temperaturas de curado, sus picos se manifiestan en valores de hasta 800.

Al igual que las pastas anteriores, la fase cristalina Anortita permaneció inerte, concluyendo que las condiciones de ensayo empleadas no atacaron dicha fase, pero si fueron suficientes para disolver la fase amorfa de la ceniza.

En general, al observar los difractogramas de las diferentes formulaciones, no se logró detectar la formación de nuevas fases cristalinas, sin embargo no puede decirse que las reacciones no se hayan llevado a cabo. A pesar que las partículas de CBCA no reaccionaron en su totalidad, el desplazamiento del halo amorfo en las 4 formulaciones y el desarrollo de RMC da motivos para suponer la posible formación de productos de reacción de carácter cementoso, las cuales podrían ser gel de sílice, C-A-S-H o N-A-S-H, o una combinación de estos últimos. Se descarta la formación de picos correspondientes al C-S-H. Se recurrió a la técnica de MEB y EDS para corroborar dicha suposición.

PA-12 activada con 14% Na_2O desarrolló la mejor RMC, de 20 MPa, en este caso, cabe la posibilidad de que una mayor cantidad de partículas de CBCA hayan sido atacadas por la solución activadora, formando una nueva fase de naturaleza amorfa.

7.2.4 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Para el análisis por microscopia electrónica de barrido se analizaron superficies internas de las pastas de la Etapa II, la cual se realizó empleando imágenes por electrones retrodispersados. Los poros presentes en la muestra se manifiestan de una tonalidad oscura. En el caso del cemento anhidro, compuesto por elementos de altos números atómicos (Ca, Al y O) hacen que su color se manifieste en un tono claro; los productos de hidratación del CAC incorporan moléculas de hidrogeno al compuesto, disminuyendo su número atómico, y por lo tanto estos manifiestan su color en una tonalidad más oscura.

A continuación se muestran las microestructuras de las formulaciones estudiadas, se exhibe la estructura química en diferentes zonas de la muestra, para ello, se distingue en cada imagen el nombre de cada partícula utilizando las siguientes abreviaturas:

- CBCA – partículas de ceniza de bagazo de caña de azúcar
- CAC – partículas de cemento de aluminato de calcio
- PPR – posibles productos de reacción

PA-2, (5%CAC/95%CBCA, 10%Na₂O y M_{ss}=0) a 100°C/2h

A diferentes zonas de estudio, en la Figura 7.2.8, en general se observa una mezcla heterogénea de partículas circulares y/o esféricas de diferentes tamaños y formas, morfología característica de las CBCA, así como también partículas bicolors de CAC, Las materias primas reaccionaron a un bajo nivel en las pastas, pero dicho sistema desarrollo una RMC de 11 MPa, motivo para suponer la obtención de productos de reacción.

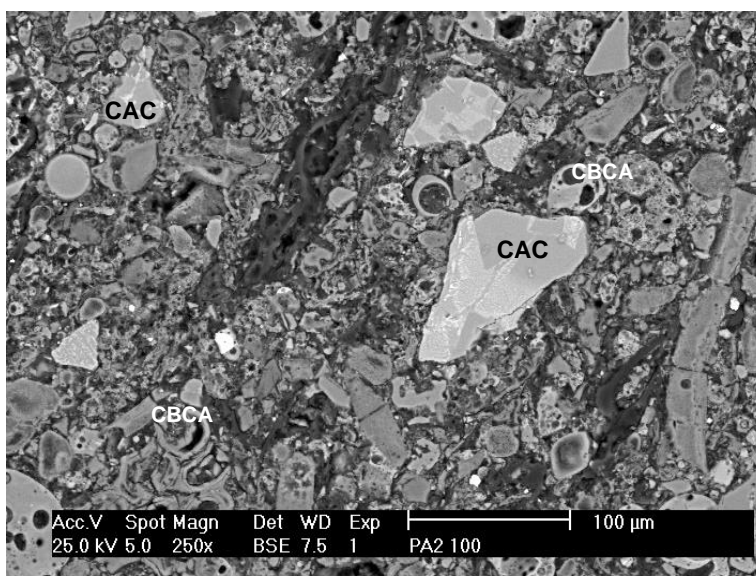


Figura 7.2.8. Micrografía del sistema PA-2 curada a 100°C, zona 1

Al observar la micrografía de la Figura 7.2.9, cabe la posibilidad de la formación de productos de reacción de diferente naturaleza. Se observan un gran número de partículas prismáticas de composición Si, Al, Na, posiblemente las partículas de CBCA empiezan a disolverse en la solución activadora para posteriormente precipitar y comenzar la solidificación del sistema. Por otro lado, se observan conglomerados de color gris donde prevalece el Si como componente principal, lo que puede significar la formación de un gel de sílice.

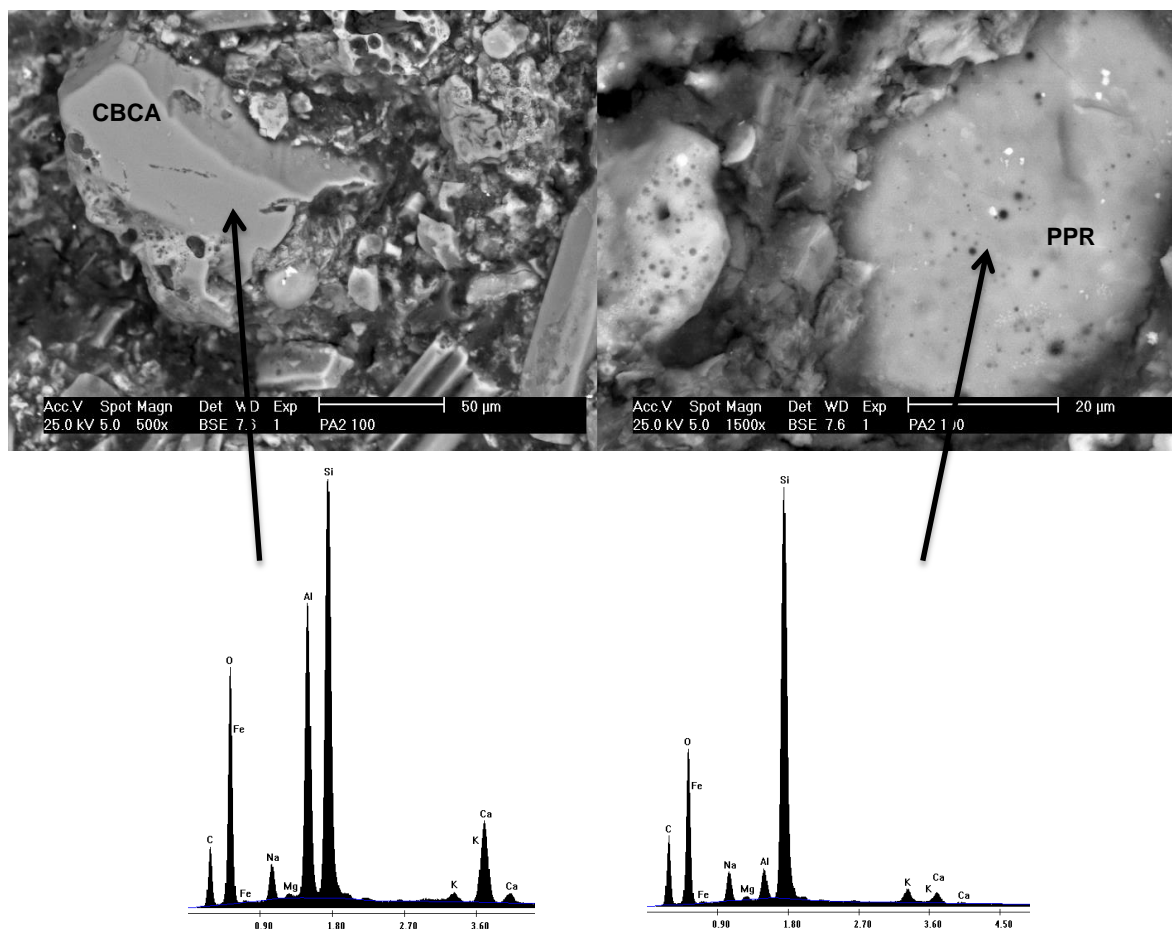


Figura 7.2.9. Micrografía del sistema PA-2 curada a 100°C, zona 2

Al observarse dicho comportamiento, tanto para esta formulación como para las otras en análisis, puede sugerirse que las reacciones pudieron haberse dado por el mecanismo de disolución-precipitación.

PA-6 (10% CAC /90% CBCA , 10% Na_2O y $\text{M}_{\text{SS}}=0$) a 100°C/2h

Esta formulación curada a 100°C reportó un valor de RMC de 6.13 MPa. En la Figura 7.2.10 se observa la presencia de partículas CBCA, así como los poros que rodean la estructura del sistema. En conjunto con los análisis por EDS, la partícula de CBCA del

centro, que muestra la Figura 7.2.10, sugiere estar disolviéndose, es decir reaccionando mediante el mecanismo de reacción en estado sólido, para una posterior obtención de productos de reacción.

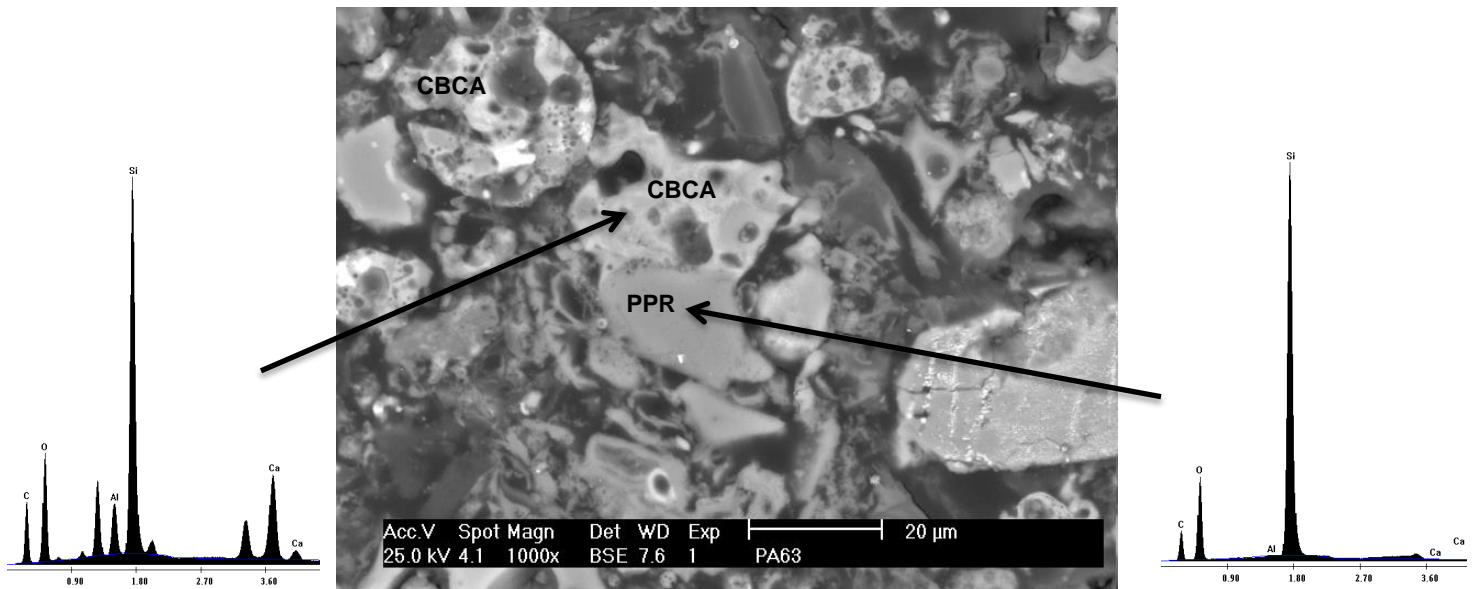


Figura 7.2.10. Micrografía del sistema PA-6 curada a 100°C, zona 1

En la Figura 7.2.11 que a continuación se muestra, se observa la presencia de partículas en formas diversas, desde las esféricas, alargadas y triangulares, todas de color blanco y gris claro. La presencia de partículas blancas inmersas en dicha zona corresponde a partículas aglomeradas de CAC sin reaccionar.

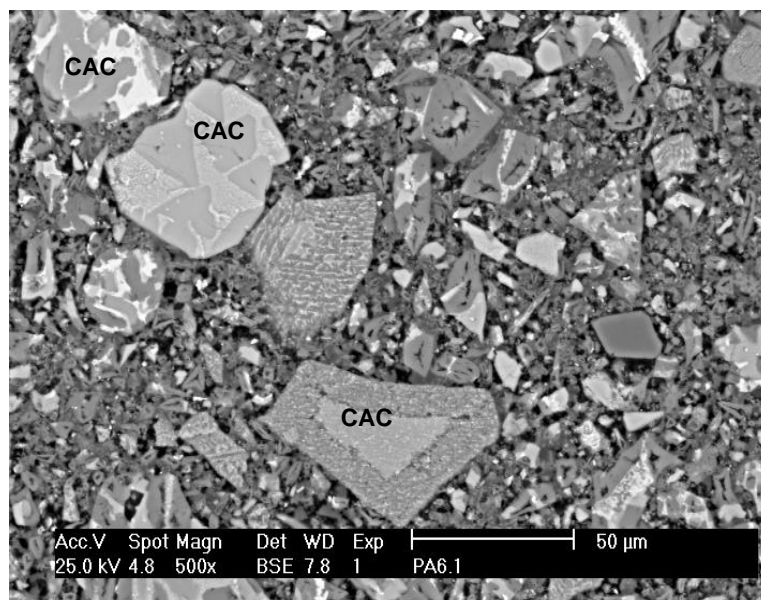


Figura 7.2.11. Micrografía del sistema PA-6 curada a 100°C, zona 2

En general no se observa la formación de una estructura densa que pueda significar la formación de productos de hidratación.

PA-6 (10% CAC /90% CBCA , 10% Na_2O y $M_{\text{SS}}=0$) a $200^\circ\text{C}/2\text{h}$

A esta temperatura de curado no se observa ninguna matriz homogénea en la muestra. En la Figura 7.2.12 se observa un conglomerado oscuro correspondiente a poros de diversos tamaños que contiene las partículas de CBCA y CAC, a partir de análisis por EDS, el carbono prevalece en su composición química, correspondiente a la resina en la cual la muestra fue preparada, lo que indica la alta porosidad de la pasta. Observando la Figura 7.2.12, en ninguna zona se logran apreciar anillos de reacción, pues a como se explicó en secciones anteriores, la exposición del sistema a esta temperatura de curado pudo provocar la pronta evaporación de moléculas de agua, provocando aumento en la porosidad.

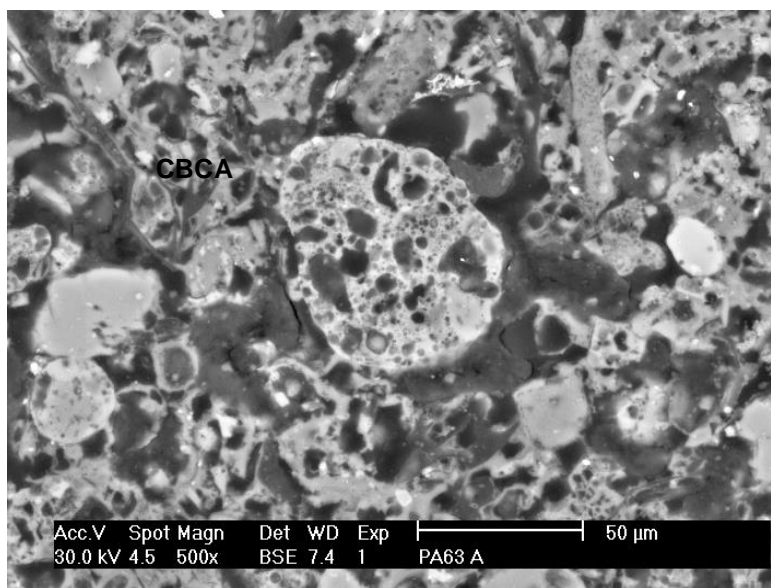


Figura 7.2.12. Micrografía del sistema PA-6 curada a 200°C , zona 1

En algunas zonas de la pasta de esta formulación, mostrado en la Figura 7.2.13, se logra ver un conglomerado de dos tonalidades diferentes que rodea las partículas sin reaccionar, una de color gris claro y otra de gris oscuro. Dado que la pasta reportó un valor de RMC de 11.43 MPa, puede suponerse la formación de un gel de sílice, ya que en el conglomerado gris oscuro, el Si prevalece como componente químico principal.

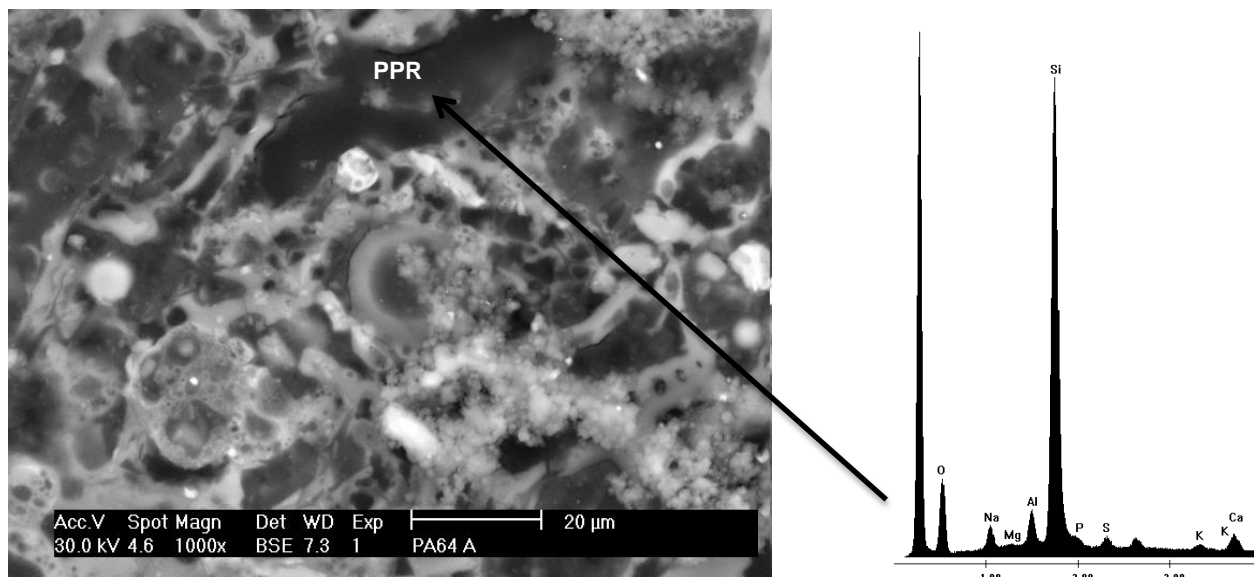


Figura 7.2.13. Micrografía del sistema PA-6 curada a 200°C, zona 2

PA-8 (10%**CAC**/90%**CBCA**, 14%**Na₂O** y **M_{SS}**=1) a 100°C/2h

A pesar de conservar muchas partículas de CBCA, este sistema curado a 100°C presenta las partículas CBCA menos uniforme, la CBCA al quedar fracturada luego del proceso de molienda cambia de su morfología original a otras en forma expandida o alargada. En la Figura 7.2.14, se detecta un conglomerado gris, que por análisis por EDS, el Si prevalece en su composición química, sugiriendo ser un producto de reacción.

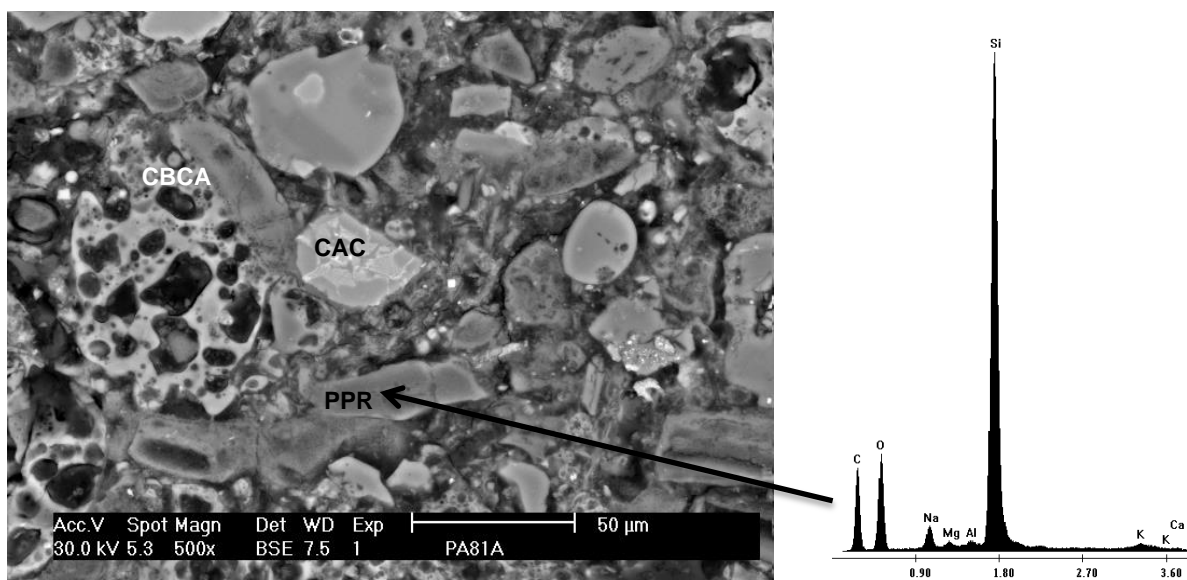


Figura 7.2.14. Micrografía del sistema PA-8 curada a 100°C, zona 1

La RMC reportada para esta pasta fue de 8MPa, una resistencia baja en comparación con los otros sistemas, sin embargo, mediante la Figura 7.2.15 se observa lo siguiente: en ciertas zonas en la estructura de la muestra se identificaron partículas parcialmente reaccionadas, pues un anillo de reacción rodea la partícula de la CBCA, y luego estas se encuentran inmersas en un conglomerado de color gris claro, que de acuerdo a análisis por EDS, por su composición química rica en Si, podría indicar la formación de un producto de reacción en forma de gel de sílice.

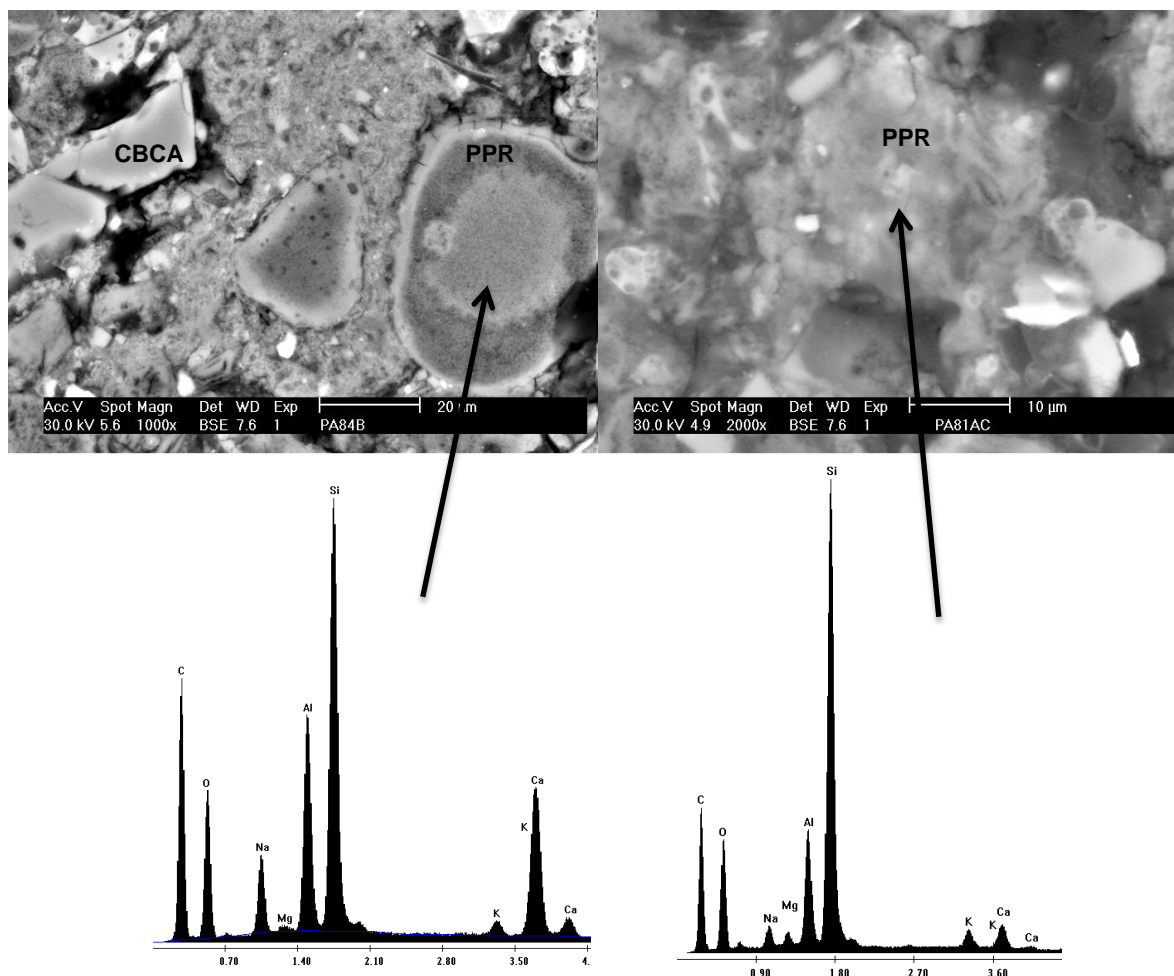


Figura 7.2.15. Micrografía del sistema PA-8 curada a 100°C, zona 2

PA-12 (15%CAC/85%CBCA, 14%Na₂O y M_{ss}=0.5) a 100°C/2h

En las micrografías de esta formulación, mostrada en la Figura 7.2.16 fue donde se logró observar la ligera formación de una matriz un tanto densa, en la cual se logran apreciar partículas de CBCA siendo atacadas por el activador alcalino. La presencia de las

partículas reaccionadas de CAC también juega un papel importante en la posible formación de productos de reacción, hecho que explica el desarrollo de RMC de 20 MPa.

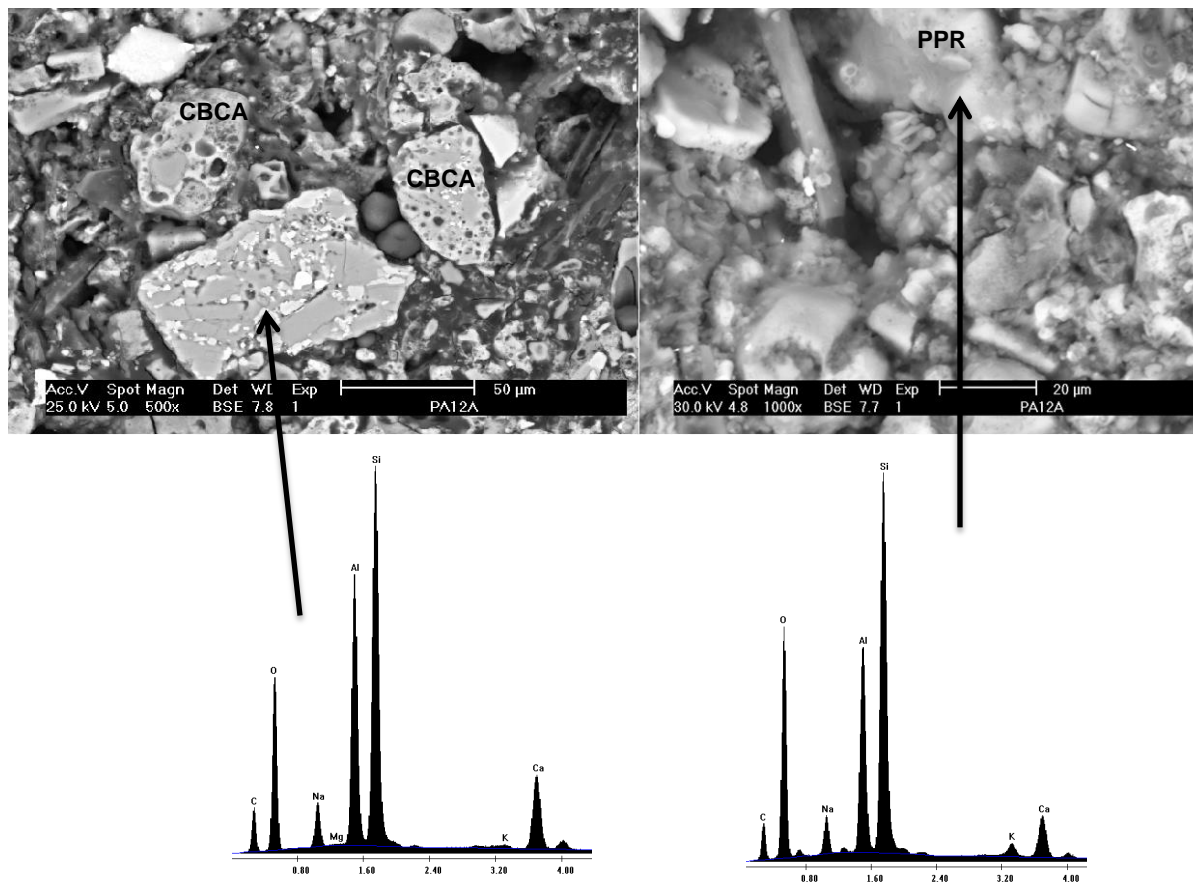


Figura 7.2.16. Micrografías del sistema PA-12 curada a 100°C, zona 1

Las partículas de CACA pasan de su morfología original a tener una distorsión de su forma esférica, en la Figura 7.2.17 puede verse que el ataque del activador alcalino fue positivo para esta formulación, el NH por tener un pH elevado ayuda a romper la estructura de la CACA, se aprecia que ésta a través de su perímetro se disuelve en la solución activadora.

En esta formulación puede decirse que las CACA encontraron el medio adecuado para reaccionar, activada al 14%Na₂O y M_{SS}=0.5, los iones Na⁺ lograron debilitar las fuerzas moleculares de la red amorfa Si-O-Si perteneciente en la CACA. La existencia de una estructura densa, no perteneciente a ninguna de las materias primas puede indicar la formación de productos de reacción geopoliméricos, muy probable un gel C-A-S-H debido a los análisis mostrados por EDS.

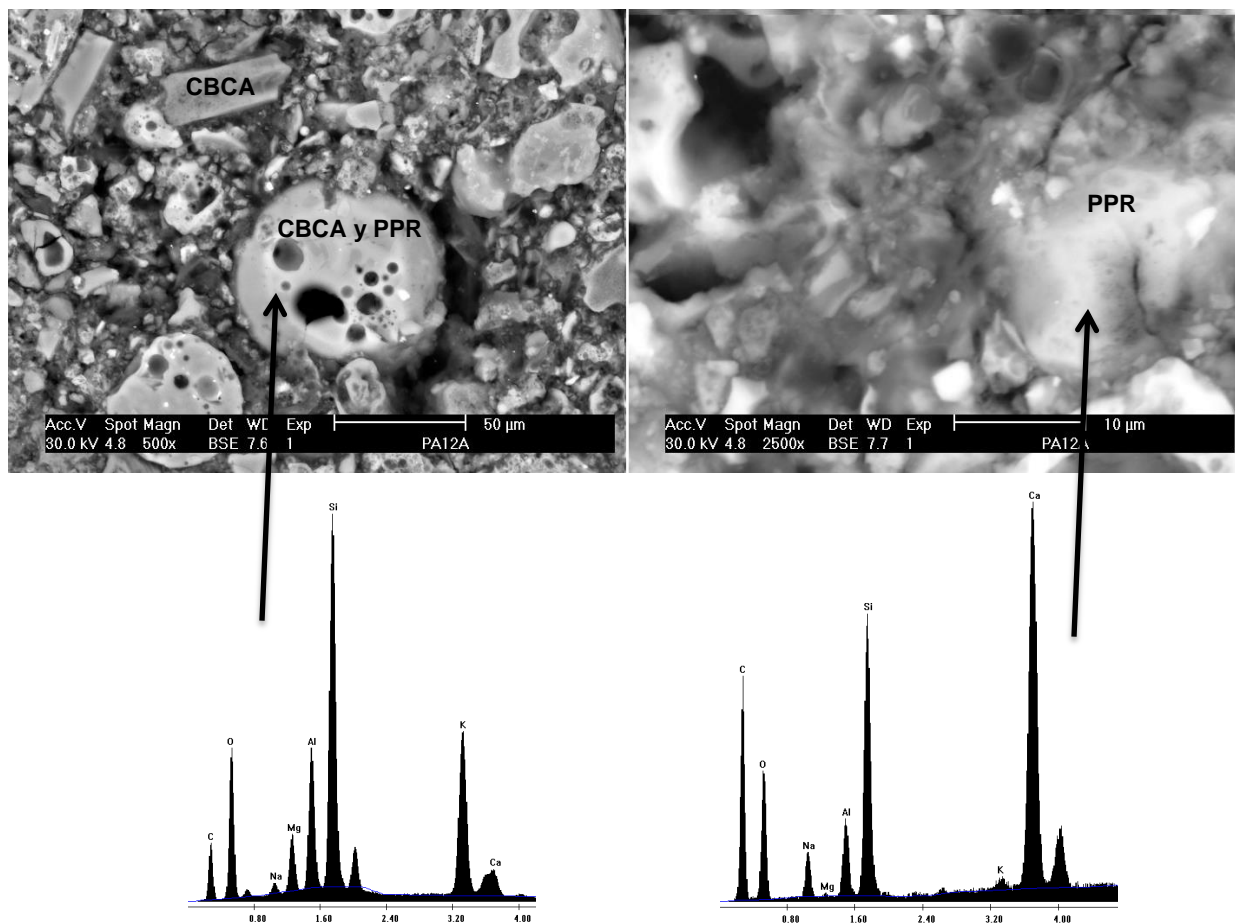


Figura 7.2.17. Micrografías del sistema PA-12 curada a 100°C, zona 2

De la misma manera, la influencia de la relación a/l empleada (0.4) favorece la reacción del CAC, se obtiene una microestructura densa con menos cantidad de poros, al igual que obtuvieron (Scrivener, Cabiron, & Letourneux, 1999) en pastas de CAC a 70°C.

En general, se observa que cierta cantidad de material prima no logró reaccionar mediante las condiciones de ensayo; sin embargo se observó lo que parecía ser la formación escasa de una matriz en la cual las partículas de CBCA y CAC empezaban a disolverse en la solución activadora. La composición química de dicha matriz se conformaba por los elementos Si, Al, Na y un poco de Ca, lo que sugiere la formación de productos de reacción de los tipos N-A-S-H, C-A-S-H y gel de sílice principalmente. Las partículas prismáticas sugieren ser productos de reacción solidificados, que favorecieron el desarrollo de RMC en los sistemas. Cabe destacar que el Silicato de Sodio por si solo puede generar matrices densas, por lo cual debe comprobarse que el gel de sílice formado no sea producto de la naturaleza del silicato de sodio.

7.2.5 Espectroscopia por Dispersión de Energía (EDS)

Se llevaron a cabo análisis puntuales en las formulaciones correspondientes a la Etapa II con el objetivo de investigar la composición química tanto de la matriz de la muestra como de los posibles productos de reacción. Los resultados se presentan en diagramas ternarios Si-Al-Ca y Si-Al-Na. También se expone como referencia el diagrama ternario Al-Si-Ca correspondiente al análisis realizado en las partículas de CBCA.

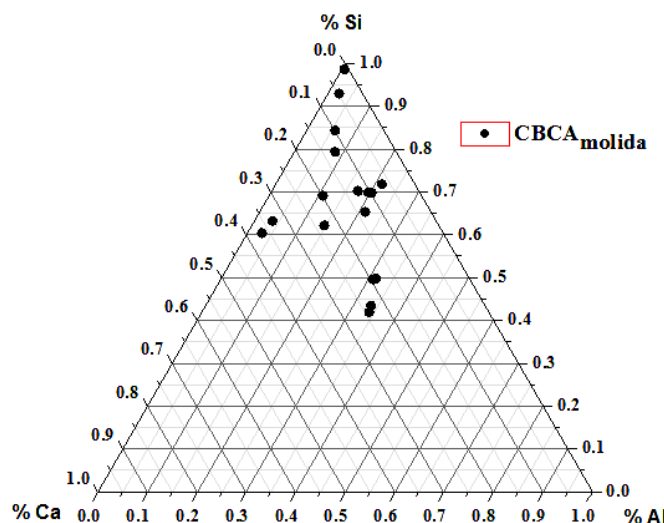


Figura 7.2.18. Resultados de EDS en % atómico Al-Si-Ca de la CBCA

A como se revela en la Figura 7.2.18, la composición química de los granos de CBCA es variable, se plotearon granos ricos en silicio, pero con presencia de aluminio y/o calcio.

La naturaleza de los productos de reacción depende de los distintos parámetros empleados en esta investigación. Debido a que se emplearon condiciones de ensayo no convencionales, es de esperarse que los posibles productos de reacción formados presenten alta heterogeneidad química.

Formulación PA-2

Los análisis por EDS indicaron que los posibles productos de reacción están compuestos principalmente por los elementos Si, O, Al, Ca y Na, correspondientes a geles N-A-S-H, C-A-S-H y gel de sílice.

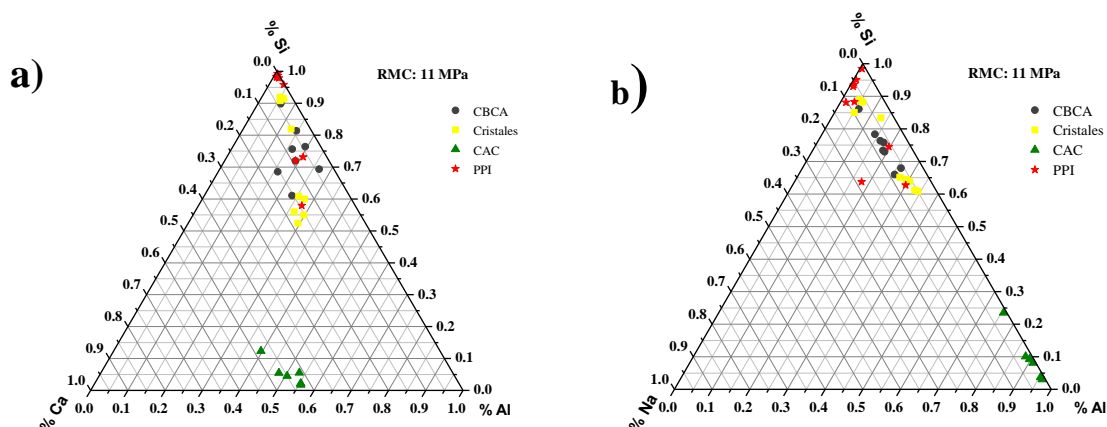


Figura 7.2.19. Resultados de EDS en % atómico del sistema PA-2 (5% CAC/95% CBCA, 10% Na₂O, MSS=0.5) curado a 100 °C por 2h: a) Si-Al-Ca y b) Si-Al-Na.

En los diagramas ternarios de la Figura 7.2.19 puede notarse que la composición química de la CBCA es muy heterogénea, esta característica pudo influir en la formación de los diferentes productos de reacción, dado el caso de reacciones de geopolimerización, los diversos óxidos en la CBCA pudieron haber formado distintas fases que le dieron a la formulación las propiedades de RMC.

Las partículas de CAC que no reaccionaron se distinguen en ambos diagramas, en el diagrama Si-Al-Ca se rectifica que éstas no fueron atacadas por la solución activadora, pues se componen principalmente por Al y Ca, igualmente se comprueba con el diagrama Si-Al-Na, en su composición química prevalece el Al.

Inicialmente se consideró que las partículas cristalinas, observadas en imágenes por MEB, eran las fases solidificadas luego de las reacciones de geopolimerización, pero por tener una composición química mayor en Si y Al, se trató de silicoaluminatos pertenecientes a las partículas de CBCA sin reaccionar. Por otro lado las zonas grises que se consideraron eran productos de reacción tienen una composición rica en Si, pudiéndose tratar de productos en forma de gel de sílice.

Formulación PA-6

Al igual que los diagramas anteriores, las partículas de CAC no tuvieron mucha participación en las reacciones de geopolimerización. En el diagrama ternario Ca-Si-Al de la Figura 7.2.20 se observa una variación en la composición química de los posibles productos de reacción, se detecta la formación un gel se sílice, así como también productos de reacción principalmente en la zona entre el Si y Ca, la cual no pueden ser

productos de reacción del tipo C-S-H ya que la técnica por DRX no lo confirma.

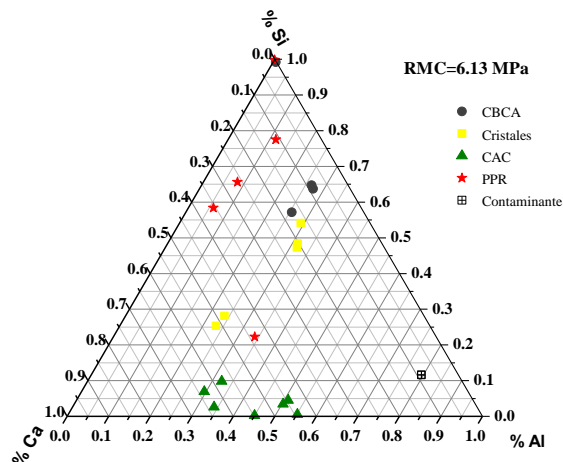


Figura 7.2.20. Resultados de EDS en % atómico del sistema PA-6 (10%CAC/90%CBCA, 10%Na₂O y M_{SS}=0) curado a 100 °C por 2h: Ca-Si-Al

Formulación PA-8

Por análisis por MEB, se observó que para esta formulación la solución activadora no atacó las partículas de CAC, pero si disolvió ciertas partículas de CBCA pues átomos de Al prevalecen en su composición química.

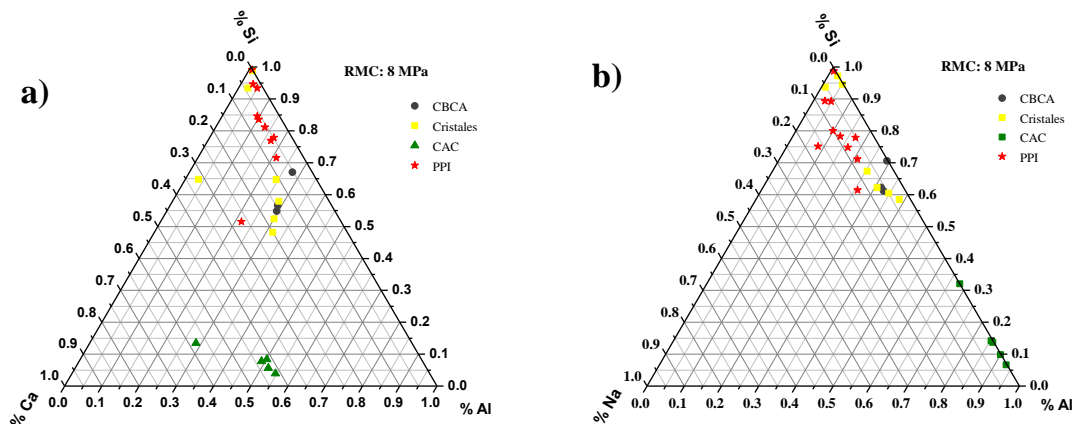


Figura 7.2.21. Resultados de EDS en % atómico del sistema PA-8 (10%CAC/90%CBCA, 14%Na₂O y M_{SS}=1) curado a 100 °C por 2h: a) Ca- Si-Al y b) Na-Si-Al.

En ambos diagramas de la Figura 7.2.21 se observa que los posibles productos de reacción están pobremente constituidos por átomos de Na y Ca, suponiendo que los

productos que le dieron las propiedades mecánicas a la pasta fueron productos de reacción del tipo gel de sílice.

Formulación PA-12

Mediante las micrografías obtenidas por MEB pertenecientes a esta formulación, se logró observar la formación de una matriz más densa que contiene menos partículas de las materias primas.

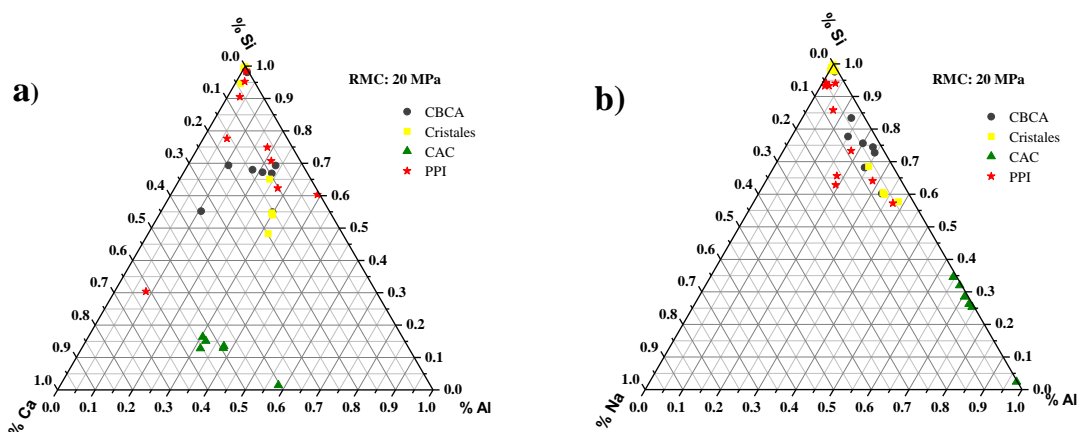


Figura 7.2.22. Resultados de EDS en % atómico del sistema PA-12 (15%CAC/85%CBCA, 14%Na₂O y M_{SS}=0.5) curado a 100 °C por 2h: a) Ca- Si-Al y b) Na-Si-Al.

En esta formulación las partículas de CAC fueron las que mayormente pudieron haber participado en la formación de productos de reacción, en ambos diagramas de la Figura 7.2.22 puede verse que la composición de Si en el CAC alcanza el 40%, pudiendo nuevamente suponer que se formaron productos de reacción del tipo C-A-S-H, esta suposición puede soportarse mediante el análisis por MEB de la Figura 7.2.17 correspondiente a este sistema.

VIII. CONCLUSIONES

Las formulaciones base CBCA-CAC correspondientes a la Etapa I, no desarrollaron valores de RMC adecuadas según los requisitos físicos y mecánicos que dispone la Norma Técnica Nicaragüense NTON 12 008-09 para su aplicación a nivel estructural.

La naturaleza porosa de la CBCA y su alto contenido de carbono incidieron en la alta demanda de agua requerida para la trabajabilidad de las pastas, y como consecuencia el desarrollo de RMC en todas las formulaciones fue menor a 1 MPa.

Los resultados obtenidos en la Etapa II confirmaron que, tanto el incremento en la presión de moldeo en pastas y morteros, como la aplicación de temperaturas de curado de 100°C, reducen la alta porosidad en el material resultante, con lo que se puede obtener un geopolímero con resultados de RMC satisfactorios.

Los resultados de medición por la técnica de DRX confirman que los productos de reacción formados, responsables de la resistencia a la compresión en las pastas de la Etapa II, son todos de naturaleza amorfa.

El empleo de elevadas temperaturas de curado influye de manera positiva en formulaciones de CBCA-CAC, los mejores resultados de RMC se obtuvieron en pastas curadas a 100°C, sin embargo; el empleo de temperaturas de curado cercanas a 200°C puede preceder en la evaporación de agua dentro del material, propiciando la formación de grietas y fisuras que debilitan el material.

Las condiciones de activación de las pastas en forma de pastillas se vieron beneficiadas en la formulación PA-12, constituido por 85% CBCA, 15% CAC, empleando un $M_{ss}=0.5$ y 15% de Na_2O , bajo una condición de curado adecuada de 100°C, dando resultados finales de RMC de 20 MPa.

El geopolímero propuesto envuelve una larga complejidad en el análisis de su microestructura, debido a la alta heterogeneidad de la CBCA como fuente de aluminosilicato, por lo tanto fue compleja la identificación de los productos de reacción obtenidos en cada una de las formulaciones estudiadas. Sin embargo, por análisis de EDS, se logró estimar que dichos productos de reacción están compuestos por los elementos químicos Si, Na, Al y Ca, considerando productos de reacción cementosos del tipo N-A-S-H, C-A-S-H y principalmente Gel de Sílice.

Por medio de las micrografías obtenidas por MEB, puede sospecharse que las reacciones iniciales de geopolimerización en las formulaciones de la Etapa II se desarrollaron por medio del mecanismo de disolución-precipitación, que involucra la disolución de los granos de CBCA en la solución activadora y posteriormente la precipitación de los productos de reacción, ocasionando la solidificación del material.



IX. RECOMENDACIONES

Se sugiere el uso de aditivos superplastificantes para reducir la complejidad en la trabajabilidad de las mezclas de pastas y morteros base CBCA-CAC, esto a causa de la morfología, tamaño y composición mineralógica de las partículas de CBCA.

Es recomendable recurrir a otras técnicas analíticas de caracterización como Espectroscopia Infrarroja (IR) o Espectroscopia por Resonancia Magnética (ERM) para establecer con mayor seguridad los productos de reacción formados en las formulaciones geopoliméricas CBCA-CAC.

Se propone confirmar la formación de zeolitas, un silicoaluminato hidratado altamente cristalino que al deshidratarse tiende a formar una estructura altamente porosa en cementos activados alcalinamente, en donde se han empleado elevadas temperaturas de curado.

Tomando en cuenta las condiciones ideales identificadas en esta investigación, se puede emprender investigaciones similares, y obtener información de un proceso de activación viable para geopolímeros de CBCA tomando en cuenta las siguientes consideraciones:

- El empleo de diferentes activadores alcalinos.
- El empleo de materias primas como fuentes de calcio
- La incorporación de fuentes de aluminosilicatos adicionales, para conocer el comportamiento de nuevas formulaciones ante pruebas de resistencia mecánica a la compresión.

Para fortalecer la investigación realizada se propone una investigación de mayor profundidad en propiedades adicionales de las mejores formulaciones CBCA-CAC, como, densidad y resistencia mecánica a la flexión, o pruebas de durabilidad como permeabilidad, ataques ácidos o de iones sulfato, entre otros.



X. NOMENCLATURA

η	Coefficiente de Retrodispersión (Intensidad)
θ	Angulo Theta
λ	Longitud de onda de los Rayos X
ρ	Densidad

ACRONIMOS

Materiales

CBCA	Ceniza de Bagazo de Caña de Azúcar
CAC	Cemento de Aluminato de Calcio
NH	Hidróxido de Sodio (NaOH)
SS	Silicato de Sodio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)
a	Agua
a/l	agua/ligante
are/l	arena/ligante
CP	Cemento Portland

Productos de Hidratación

C-S-H	Silicatos de Calcio Hidratados
C-A-H	Aluminatos de Calcio Hidratados
C-A-S-H	Silicoaluminatos de Calcio Hidratados
N-A-S-H	Silicoaluminatos de Sodio Hidratados
C-H	Hidróxido de Calcio

Técnicas de Caracterización

DRX	Difracción de Rayos X
EDS	Espectroscopia por Dispersión de Energía
FRX	Fluorescencia de Rayos X
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
RMC	Resistencia Mecánica a la Compresión



XI. BIBLIOGRAFÍA

- Arbi, K., Palomo, A., & Fernández-Jiménez, A. (2013). Alkali-activated blends of Calcium Aluminate Cement and slag-diatomite. *Ceramics International*, 9237-9245.
- BCN, B. (2000). Segundo Inventario Nacional de Gases de Efecto Invernadero. Managua.
- Bosch, P., & Schifter, I. (2001). *La Zeolita, una piedra que hierve*. México: La Ciencia para Todos.
- Chagas, G., & Dias Toledo, R. (2009). Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. *Cement and Concrete Research*, 110-115.
- Chandara, C., & Sakai, E. (2010). The effect of unburned carbon in palm oil fuel ash on fluidity of cement pastes containing superplasticizer. *Construction and Building Materials*, 1590-1593.
- Chen, J. (1977). *Manual del azúcar de caña*. New York: Limusa.
- Chinchón, F., & Sanjuán, M. A. (2008). *El Cemento de Aluminato de Calcio y sus prefabricados*. España: Publicaciones de la Universidad de Alicante.
- Chusilp, N., & Chai, J. (2009). Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete. *Construction and Building Materials*, 3352-3358.
- Davidovits, J. (2005). Tec-Cement Technologies. En J. Davidovits, *Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions* (págs. 101-105). France: Geopolymer Institute.
- Escalante García, J. I. (2002). Materiales alternativos al cemento Portland. *Avance y Perspectiva*. 21, pág. 82. Saltillo, Coahuila: CINVESTAV.
- Escalante-García, J., Fernández, A., Gorokhovsky, A., Fraire, P., & Mendoza-Suarez, G. (2003). Hydration products and reactivity of blast furnace slag activated by various alkalis. *Journal of the American Ceramic Society*, 2148-2153.
- Extensive Inventory of very Rare Minerals*. (1997-2014). Recuperado el Marzo-Septiembre de 2014, de Mineralogy Database (Updated weekly, for the collector, educator, and researcher since 1996): <http://webmineral.com/>
- Fernanadez-Carrasco, L., & Vázquez, E. (2009). Reactions of flash ash with calcium aluminate cement and calcium sulphate. *Fuel*, 1533-1538.
- Freitas, C., Brandao, P., & Rettore, R. (1993). Hydration Conditions and Microestructure Development in Calcium Aluminates Cements Pastes. *Proceedings of UNITER 93*,



Sao Paulo (Brazil), 1, 684-696.

- Frias, M., Ernesto, V., & Savastano, H. (2011). Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. *Cement & Concrete Composites*, 490-496.
- Gaitán, J., & Torrez, B. (2013). *Influencia de la ceniza de bagazo de caña de azúcar proveniente del Ingenio Monte Rosa sobre las propiedades físico-mecánicas y de durabilidad de morteros de cemento tipo Gu*. Managua, Nicaragua: Universidad Nacional de Ingeniería (UNI).
- Gu, P., & Beaudoin, J. (1997). Early Strength Development and Hydration of Ordinary Portland Cement/Calcium Aluminate Cement Pastes. *Advanced Cement Based Materials*, 53-58.
- Hernández Jaén, U. (2011). *Comportamiento mecánico y físico del mortero a base de CBCA como árido en aplanados en muros*. Xalapa: Universidad Veracruzana-Xalapa. Facultad de Ingeniería Civil.
- Katz, A. (1998). Microscopy Study of alkali-activated Fly Ash. *Cement and Concrete Research*, 28, 197-208.
- Kirca, O., & Yaman, O. (2013). Compressive strength development of calcium aluminate cement-GGBFS blends. *Cement & Concrete Composites*, 163-170.
- Martirena-Hernández, J., & Betancourt-Rodríguez, S. (2000). Propiedades puzolánicas de desechos de la industria azucarera (primera parte). *Materiales de Construcción*, 260.
- McCormick, A., & Bell, A. (1989). Multinuclear NMR investigation of the formation of aluminosilicate anions. *The Journal of Physical Chemistry*, 1741–1744.
- Mehrotra, S., & Masood, I. (1992). Pozzolanic behavior of bagasse ash. *Building Research & Information*, 20, 299-304.
- Mette, M., Mette, S., & Lise, F. (2011). Physical performances of blended cements containing calcium aluminosilicate glass powder and limestone. *Cement and Concrete Research*, 359-364.
- Mineral Energy Dispersive Spectra (EDS)*. (s.f.). Recuperado el Septiembre de 2014, de Simon Fraser University: <http://www.sfu.ca/~marshall/sem/spectra.html>
- Monzo, M., Fernández-Jiménez, A., & Palomo, A. (2008). Activación alcalina de metacaolín: Efecto de la adición de silicato soluble y de la temperatura de curado. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 35-43.
- Nasser Y. Mostafa, Z. Z. (2012). Chemical activation of calcium aluminate cement



- composites cured at elevated temperature. *Cement & Concrete Composites*, 1187-1193.
- NMX-1. (s.f.). Norma Mexicana NMX-C-085-ONNCCE-2002 "Industria de la construcción – Cementos Hidráulicos – Método Estandar para el mezclado de pastas y morteros de cementantes hidráulicos".
- NMX-2. (s.f.). Norma Mexicana NMX-C-164-ONNCCE-2002 "Industria de la construcción – Agregados- Determinación de la masa específica y absorción de agua del agregado grueso".
- NMX-3. (s.f.). Industria de la Contrucción - Agregados para concreto - Análisis Granulométrico - Método de Prueba.
- NTON 12-008-09. (2011). Norma Técnica Obligatoria Nicaraguense: Fabricación de Bloques de Concreto. *Comisión Nacional de Normalización Técnica y Calidad, Ministerio de Fomento, Industria y Comercio - Nicaragua*.
- Palomo, Á. (s.f.). *Cementos Alcalinos: El reto de una alternativa al cemento Portland*. Recuperado el Agosto de 2014, de Xpress Parrot: http://xpressparrot.com/video/OB1A_ZHOPs/SFCM_09_14-CEMENTOS-ALCALINOS-EL-RETO-DE-UNA-ALTERNATIVA-AL-CEMENTO-PORTLAND.html
- Pastor, C., Fernandez-Jimenez, A., Vazquez, T., & Palomo, A. (2009). Hidratación del cemento de aluminato de calcio en condiciones de muy elevada alcalinidad. *Materiales de Construcción*, 21-34.
- Rivas Mercury, J., De Aza, A., & Turrillas, X. (2003). Hidratación de los Cementos de Aluminatos de Calcio (Parte I). *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 269-276.
- Scrivener, K. L., Cabiron, J.-L., & Letourneux, R. (1999). High-performance concretes from calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research*, 1215-1223.
- Souza, A., Teixeira, S., & Santos, G. (2011). Reuse of sugarcane bagasse ash (SCBA) to produce ceramic materials. *Journal of Environmental Management*, 2274-2780.
- The mineral and locality database*. (1993-2014). Recuperado el Marzo-Septiembre de 2014, de Mindat.org- Worldwide data on minerals, mineral collecting, mineral localities and other mineralogical data.: <http://www.mindat.org/>
- Zeobond Pty Ltd. (s.f.). *The Zeobond Group*. Recuperado el 01 de Septiembre de 2014, de <http://www.zeobond.com/>



xii. ANEXO A

TABLAS

En la Tabla A-1 se muestra el peso de materia prima requerida para la preparación de las 16 pastas geopoliméricas CBCA-CAC correspondientes a la Etapa I. Se obtuvieron 7 muestras de cada formulación correspondiente a la caracterización a 7 fechas de curado, con lo que se determinó que 290 g era el peso requerido para preparar un lote de pasta según las dimensiones del molde.

Tabla A-1. Requerimiento de Materia Prima para Formulaciones de Pastas CBCA-CAC.

Tamaño del lote de pasta (g): 290 g					
Formulación	Cantidad de Ceniza (g)	Cantidad de CAC (g)	Cantidad NH (g)	Cantidad SS (g)	Agua adicional (g)
PA1	167.77	8.39	17.32	0	92.84
PA2	146.92	7.35	14.24	24.91	79.60
PA3	126.05	6.30	9.79	51.27	65.90
PA4	107.01	5.35	4.88	76.18	53.11
PA5	147.29	14.73	11.42	19.98	82.99
PA6	157.42	15.74	20.31	0	92.17
PA7	110.57	11.06	4.32	67.47	58.09
PA8	116.16	11.62	10.53	55.12	63.58
PA9	131.31	19.70	6.8	35.61	75.31
PA10	114.30	17.14	3.72	58.12	63.38
PA11	148.27	22.24	22.96	0	91.57
PA12	127.00	19.05	17.23	30.14	76.01
PA13	118.46	23.69	3.09	48.19	69.13
PA14	120.61	24.12	7.81	40.88	72.14
PA15	127.28	25.46	14.8	25.89	78.93
PA16	140.13	28.03	25.32	0	91.04
Total (g)	2106.56	259.96	194.54	533.78	1205.78

En la Tabla A-2 se muestra el peso de materia prima requerida para la preparación de los 16 morteros geopoliméricos CBCA-CAC correspondientes a la Etapa I. Se obtuvieron 3 muestras de mortero para ensayos de RMC para 6 fechas de curado por cada formulación, es decir, se prepararon 18 muestras por cada formulación, una vez determinado el peso del ligante, se determinó el peso de la arena en la mezcla empleando la relación are/l de 0.3 con lo que se determinó que 882 g era el peso requerido para preparar un lote de mortero.

Tabla A-2. Requerimiento de Materia Prima para Formulaciones de Morteros CBCA-CAC.

Tamaño del lote de mortero (g): 882 g						
Formulación	Cantidad de Ceniza (g)	Cantidad de CAC (g)	Cantidad NH (g)	Cantidad SS (g)	Agua adicional (g)	Arena (g)
Mo-PA1	127.46	6.37	13.16	0	70.53	440.97
Mo-PA2	111.62	5.58	10.82	18.92	60.48	440.83
Mo-PA3	95.77	4.79	7.44	38.96	50.06	440.85
Mo-PA4	81.30	4.07	3.71	57.88	40.35	440.87
Mo-PA5	111.90	11.19	8.67	15.18	63.05	440.83
Mo-PA6	119.60	11.96	15.43	0	70.02	440.97
Mo-PA7	84.01	8.40	3.29	51.26	44.13	440.87
Mo-PA8	88.25	8.82	8.00	41.88	48.31	440.86
Mo-PA9	99.76	14.96	5.17	27.05	57.21	440.85
Mo-PA10	86.84	13.03	2.83	44.16	48.15	440.55
Mo-PA11	112.65	16.90	17.44	0	69.57	440.97
Mo-PA12	96.49	14.47	13.09	22.90	57.75	440.85
Mo-PA13	90.00	18.00	2.35	36.61	52.52	440.86
Mo-PA14	91.63	18.33	5.93	31.06	54.81	440.86
Mo-PA15	96.70	19.34	11.24	19.67	59.97	440.85
Mo-PA16	106.46	21.29	19.23	0	69.17	440.97
Total (g)	1600.44	197.50	147.80	405.53	916.08	7053.82

*Arena saturada al 10%

Las Tabla A-3 y Tabla A-4 muestran el peso requerido para las pastas y morteros en forma de pastilla correspondientes a la Etapa II.

Tabla A-3. Requerimiento de Materia Prima para Morteros de pastillas de CBCA-CAC.

Formulación	Cantidad de Ceniza (g)	Cantidad de CAC (g)	Cantidad NH (g)	Cantidad SS (g)	Agua adicional (g)	Arena (g)	Peso Total (g)
Mo-PA2	25.31	1.27	2.45	4.29	13.71	200	250
Mo-PA12	21.88	3.28	2.97	5.19	13.10	200	250

*Arena saturada al 3%

Tabla A-4. Requerimiento de Materia Prima para Pastas de pastillas de CBCA-CAC.

Formulación	Cantidad de Ceniza (g)	Cantidad de CAC (g)	Cantidad NH (g)	Cantidad SS (g)	Agua adicional (g)
PA2	101.25	5.06	9.81	17.16	54.86
PA12	87.52	13.13	11.87	20.77	52.38
PA6	108.48	10.85	14	0	63.52
PA8	80.05	8	7.26	38	43.82

Se determinó si la granulometría de los agregados (finos o grueso) se encuentra dentro de los parámetros establecidos en la norma para un diseño de mezcla adecuado. Se aplicó procedimiento descrito bajo la norma mexicana NMX-C-077-ONNCCE (NMX-3)

Tabla A-5. Análisis Granulométrico aplicado en la Arena de Sílice.

Masa Inicial: 100 g					
No. de Malla	Abertura (mm)	Masa retenida (g)	% Retenido	% Retenido Acumulado	% Pasa
3/8	9.5	0	0%	0%	100%
No.4	4.75	0	0%	0%	100%
No.8	2.36	0	0%	0%	100%
No.16	1.18	0	0%	0%	100%
No.30	0.6	2	2.0%	2.0%	99.8%
No.50	0.3	82	82.0%	84.0%	91.6%
No.100	0.15	14	14.0%	98.0%	90.2%
Fondo	-	2	2.0%	100%	0%
Total		100			



Calculo del Módulo de finura de la arena

$$MF = \frac{\sum \% \text{Retenido Acumulado desde tamiz No. 4 al No. 100}}{100}$$

$$MF = \frac{2.0 + 84.0 + 98.0}{100} = \frac{184}{100} = 1.84$$

Un módulo de finura menor a 2.0 indica una arena fina.

En la Tabla A-6 se presentan los resultados del cálculo de la densidad de las pastas y morteros en forma de pastillas correspondientes a la Etapa II. A partir de la temperatura medida en el líquido auxiliar (agua), se iban obteniendo diferentes valores de densidad del líquido, y consecuentemente afectaría el valor de la densidad del sólido.

Datos Conocidos:

$$\rho_L \text{ (g/cm}^3\text{)} = 0.0012$$

$$\alpha \text{ (factor de corrección)} = 0.99985$$

Tabla A-6. Cálculo de Densidad de Pastas y Morteros de la Etapa II.

Pastas	T° Curado (°C)	T° agua (°C)	ρ agua (g/cm ³)	A (peso en el aire en g)	B (peso en el agua en g)	Volumen (cm ³)	ρ solido (g/cm ³)
PA-2	100	24.3	0.997	2.485	1.1074	1.380	1.797
	200	24	0.9973	1.17	0.5613	0.609	1.915
PA-12	100	23.9	0.9973	1.471	0.6246	0.848	1.731
	200	23.2	0.9975	1.486	0.637	0.849	1.745
PA-6	100	23.1	0.9975	1.161	0.4578	0.703	1.646
	200	23	0.9976	1.564	0.6869	0.879	1.777
PA-8	100	23	0.9976	1.431	0.6169	0.814	1.753
	200	22.5	0.9977	1.42	0.5822	0.838	1.690
Mo-PA2	100	26	0.9968	2.841	1.6056	1.238	2.291
	200	25.5	0.9969	2.799	1.5906	1.211	2.308
Mo-PA12	100	25	0.9971	2.791	1.5848	1.208	2.306
	200	24.9	0.9971	1.909	1.104	0.807	2.362



XIII. ANEXO B

EQUIPOS

Figura B-1. Tamizadora marca HAVER & BOECKER para Ensayos de Reducción de Tamaño.



Figura B-2. Mezcladora marca HOBART, modelo A200, para Mezclado de Materiales.



Figura B-3. Molino de Bolas Rotado sobre rodillos para Ensayos de Reducción de Tamaño.



Figura B-4. Molino Atritor marca SZEGVARI ATTRITOR tipo B para Ensayos de Reducción de Tamaño.



Figura B-5. Mufla marca BARNSTEAD THERMOLYNE empleada para Tratamiento Térmico.



Figura B-6. Ropero Térmico para Curado de muestras a Altas Temperaturas.



Figura B-7. Horno de Vacío marca VWR.



Figura B-8. Cámaras de Curado a 20°C y 40°C.



Figura B-9. Kit de Medición de Densidad para Balanzas METLER TOLEDO.

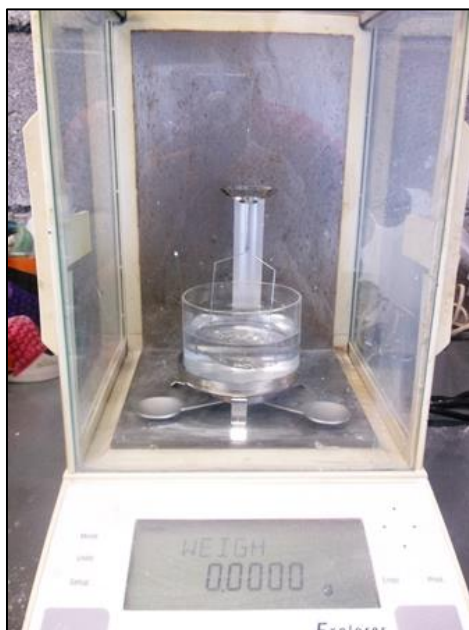


Figura B-10. Máquina de Ensayos Universales Electromecánica marca MTS modelo QTEST ELITE 100.



Figura B-11. Prensa Hidráulica marca D.A.V.I.S.A. para elaboración de Pastas y Morteros en forma de pastillas.



Figura B-12. Microscopio Electrónico de Barrido marca PHILLIPS modelo XL30ESEM.

